I. Über die Trennung und Bestimmung flüchtiger Fettsäuren.

II. Die Analyse von Graukalk.

III. Die Beurteilung und Unterscheidung der verdünnten Essigsäuren des Handels.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Königl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt am 1. Febr. 1902

von

Wilhelm Scheuer

aus Hannover.

Linden.
Druck von Gebrüder Wengler.
1902.

I. Über die Trennung und Bestimmung flüchtiger Fettsäuren.

II. Die Analyse von Graukalk.

III. Die Beurteilung und Unterscheidung der verdünnten Essigsäuren des Handels.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Königl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt am 1. Febr. 1902

von

Wilhelm Scheuer

aus Hannover.

Linden.
Druck von Gebrüder Wengler.
1902.

Seinen lieben Eltern

in aufrichtiger Dankbarkeit

gewidmet vom

Verfasser

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552325_0061

I.

Bei Gelegenheit einer eingehenden Untersuchung eines grauen holzessigsauren Kalkes (II) erwiesen sich die seither bekannten Methoden zur Trennung und Bestimmung flüchtiger Fettsäuren als unzureichend. Auch enthalten die Literaturangaben hierüber so zahlreiche Widersprüche, dass es wünschenswert schien, auf diesem Gebiet einige Klarheit zu schaffen.

Zur Trennung flüchtiger Fettsäuren sind bisher folgende Vorschläge gemacht:

Barré (Comptes rend. 68, 1222) empfiehlt, die Fettsäuren in ihre Äthylester überzuführen und diese durch Fraktionieren zu trennen.

Nach Fitz (B. 11, 42) geht beim Destillieren eines wässerigen Gemenges von Essigsäure, Buttersäure und Capronsäure mit den Wasserdämpfen jedesmal die höhersiedende Säure zuerst über. Bestätigt wird diese Beobachtung von Hecht (A. 209, 319).

Die verschiedene Löslichkeit der Bariumsalze von Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure in absolutem Alkohol erscheint nach Luck (Z. anal. Ch. 10, 184) geeignet zur Trennung dieser Säuren.

Zur Trennung kleiner Mengen flüchtiger Fettsäuren wenden Erlenmeyer und Hell (A. 160, 296) die fraktionierte Sättigung mit Silberkarbonat an, wobei sich zuerst die Salze mit dem höchsten Molekulargewicht abscheiden.

Endlich ist zur Trennung homologer Fettsäuren vielfach eine Methode versucht worden, die als „partielle Destillation" bezeichnet werden kann. Sie besteht darin, dass man das Säuregemisch entweder nach teilweiser Neutralisation der Destillation unterwirft, oder nach völliger Neutralisation unter partiellem Zusatz von Mineralsäure. Liebig (A. 71, 355) giebt an: Wird ein Gemisch zweier Fettsäuren, das jedoch keine Essigsäure enthält, zur Hälfte neutralisiert, so bemächtigt

sich die Base zunächst der Säure mit höherm Siedepunkt. Ist diese im Überschuss, so bleibt sie beim Destillieren rein zurück; überwiegt dagegen die andere Säure, so findet sie sich rein im Destillat. Enthält das Säuregemisch jedoch Essigsäure, so bleibt diese stets als saures Salz zurück.

Lieben (Mitteilung von Wechsler, M. f. Ch. 14, 464 ff) hat die Erfahrung gemacht, dass eine Trennung in der von Liebig angegebenen Schärfe nicht möglich sei. Grillone (A. 165, 127) fand im Widerspruch mit Liebig, dass die Base zunächst vorwiegend die niedrig siedenden Säuren sättige, desgleichen Wechsler (M. 14, 464). Dieser konnte jedoch Buttersäure und Isovaleriansäure in angegebener Weise nicht trennen, wogegen nach Veiel (A. 148, 163) in diesem Fall vorzugsweise die Buttersäure gesättigt wird. Die Angaben von Holtzmann (A. f. Ph. 236, 409) stimmen im wesentlichen mit denen von Wechsler überein, doch hält derselbe eine Trennung von Ameisensäure und Essigsäure durch partielle Destillation nicht für möglich. Nach Leseoeur (Bull. soc. chim. [2] 237, 259) treibt die Ameisensäure die Essigsäure aus ihren Salzen aus, doch kann nach ihm je nach den Mengenverhältnissen auch der umgekehrte Vorgang stattfinden.

Eine Isolierung einzelner Fettsäuren aus Gemischen erscheint auf Grund folgender Angaben möglich:

Nach Holtzmann (A. f. Ph. 236, 409) und Chapmann (C. 1899, I, 1298) ist das Natriumsalz der Isovaleriansäure leicht löslich in siedendem Aceton, was ihre Trennung von Essigsäure und Propionsäure ermöglicht. Linnemann (A. 160, 218) trennt Propionsäure von Ameisensäure, Essigsäure und Buttersäure mit Hülfe des in heissem Wasser fast unlöslichen basischen Bleisalzes, desgleichen Haberland (Z. anal. Ch. 38, 217); die Ameisensäure trennt dieser von ihren Homologen auf Grund der Unlöslichkeit des Zinksalzes in absolutem Alkohol.

Über quantitative Bestimmung von Fettsäuren liegen folgende Angaben vor:

Die Ameisensäure bestimmt Scala (Gazz. chim. 20, 393) neben Essigsäure und Buttersäure durch Wägen des Quecksilberchlorürs, das dieselbe aus einer Lösung von Quecksilberchlorid beim Erwärmen fällt. Die Fällung ist nach Lieben

(M. f. Ch. 14, 746) nur vollständig bei Anwendung von mindestens dem Vierfachen der berechneten Menge Quecksilberchlorid und bei etwa vierstündigem Erwärmen. Portes und Ruyssen (Z. anal. Ch. 16, 250) haben die Methode zu einer massanalytischen gestaltet.

Nach Lieben (M. f. Ch. 14, 746) und Klein (A. d. Ph. 225, 522) lässt sich die Ameisensäure auch bestimmen durch den Permanganatverbrauch in schwach alkalischer Lösung.

Essigsäure bestimmt Macnair (Chem. News 55, 229) neben Ameisensäure, indem er das Gemisch mit Schwefelsäure und Kaliumdichromat kocht, wobei die Ameisensäure völlig in Kohlendioxyd und Wasser zerfällt; die Essigsäure lässt sich alsdann unverändert abdestillieren.

Die Löslichkeit des Natriumsalzes der Isovaleriansäure in siedendem Aceton gestattet nach Holtzmann (A. d. Ph. 236, 409) ihre Bestimmung neben Essigsäure und Propionsäure.

Luck (Z. anal. Ch. 10, 184) benutzt die verschiedene Löslichkeit der fettsauren Bariumsalze in absol. Alkohol, um im Graukalk den Gehalt an Essigsäure neben dem an Homologen zu bestimmen. Er neutralisiert das aus einer gewogenen Menge Graukalk durch Destillieren mit Phosphorsäure erhaltene Destillat mit Baryt, verdampft zur Trockne und kocht am Rückflusskühler mit einer gemessenen Menge absoluten Alkohols. Dabei geht das propionsaure und buttersaure Salz völlig in Lösung, während sich der Alkohol mit Acetat sättigt. Wird vom gelösten Baryt die dem Acetat entsprechende Menge subtrahiert, so entspricht der Rest der vorhandenen Propion- und Buttersäure, und der wahre Gehalt des Graukalks an Essigsäure lässt sich damit bestimmen.

Haberland (Z. anal. Ch. 38, 217) hat die Unterschiede in der Löslichkeit der Bariumsalze bei weitem geringer gefunden als Luck und daher folgende Methode vorgeschlagen: Er bestimmt zunächst die Propionsäure als in heissem Wasser unlösliches basisches Bleisalz, hierauf die Ameisensäure als in absolutem Alkohol unlösliches Zinksalz; Essigsäure und Buttersäure bestimmt er dann mit Hülfe der Silbersalze oder durch Überführung in die Amylester und Trennen derselben durch fraktionierte Destillation.

Schütz (Z. anal. Ch. 39, 17) bezeichnet vorstehende Methode als völlig unbrauchbar.

Die folgenden Untersuchungen bezwecken, die Widersprüche in den Literaturangaben möglichst aufzuklären und zur Kenntnis über die Trennung und Bestimmung flüchtiger Fettsäuren einige Beiträge zu liefern. Die gewonnenen Resultate sind am Ende dieses Abschnitts kurz zusammengestellt.

Besondere Sorgfalt wurde auf die Beschaffung absolut reiner Säuren verwandt, zumal die erwähnten Widersprüche zum Teil auf unreines Material zurückzuführen sein dürften.

Essigsäure von der gewünschten Reinheit wurde aus mehrfach umkrystallisiertem Natriumacetat erhalten. Als Ausgangsmaterial für die übrigen Fettsäuren dienten Säuren, die von C. A. F. Kahlbaum, Berlin, als chemisch rein bezogen waren; dieselben zeigten bei einem Barometerstande von 718 mm folgende Siedepunkte:

Ameisensäure 100° (100,8° Zander, A. 224, 59)
Propionsäure 138—141° (140,9° Zander, A. 224, 61)
Buttersäure 160—161° (162,3° Zander, A. 224, 64)
Valeriansäure 175° (176,3° bei 760 mm, Kopp, A. 95, 310)
Capronsäure 202—203° (204,5—205° Zander, A. 224, 67)
Isobuttersäure 152,5—153,5° (154—154,2° Zander, A. 224, 77)
Isovaleriansäure 170—172° (176,3° bei 760 mm, Kopp, A. 95, 310)
Isocapronsäure 194—196° (199,7° bei 732 mm, Lieben, Rossi, A. 159, 76).

Wie ersichtlich, schwankte der Siedepunkt der einzelnen Säuren etwa innerhalb zweier Grade, was auf grosse Reinheit schliessen liess. Immerhin war nicht ausgeschlossen, dass dieselben Spuren von Homologen enthielten, weshalb eine weitere Reinigung vorgenommen wurde.

Bei der Ameisensäure, Propionsäure und Buttersäure erfolgte dieselbe durch Überführen in die Bariumsalze und Auswaschen derselben mit heissem absolutem Alkohol. Bei den spätern Untersuchungen wurden zum Teil die wieder in Freiheit gesetzten Säuren, zum Teil die Bariumsalze direkt ver-

wandt; nach Bestimmung ihres Bariumgehaltes stellten dieselben eine leicht wägbare Form der genannten Säuren dar.

Die übrigen Säuren wurden durch Fraktionieren soweit gereinigt, dass sie innerhalb eines Grades völlig übergingen. Sie erwiesen sich nunmehr als völlig rein, indem gewogene Mengen zur Neutralisation genau die berechnete Menge Natron verbrauchten, z. B. die Capronsäure:

Angewandt:	Zur Neutralisation nötige ccm $\frac{n}{1}$ NaOH	
	Gefunden:	Berechnet:
2,0669 g	17,75	17,80

Ein weiterer Beweis der Reinheit bestand darin, dass die aus der ersten und letzten Fraktion jeder Säure erhaltenen Silbersalze gleichen Silbergehalt besassen, z. B. für Isovaleriansäure:

Silbergehalt der		Berechnet für
ersten Fraktion:	letzten Fraktion:	reine Säure:
51,638 %	51,632 %	51,631 %

Trennungsmethoden.

Die Trennung homologer Fettsäuren durch Fraktionieren gelingt bekanntlich nur sehr schwer. Bessere Resultate versprach der Vorschlag (Barré), dem Fraktionieren die Überführung in Säureester, zweckmässig in solche mit höherm Siedepunkt, vorangehen zu lassen. Haberland (Z. a. Ch. 38, 217) giebt an, dass ihm die quantitative Trennung von Essigsäure und Buttersäure durch Fraktionieren der Amylester gelungen sei. Bei eigenen Versuchen wurde ein Gemisch von je 10 ccm Isoamylacetat vom Siedepunkt 138°—140° bei 719 mm (138,5—139° bei 758,6 mm, R. Schiff, A. 220, 110), Isoamylbutyrat vom Sdp. 175—176° bei 719 mm (178,6 bei 760 mm, Schumann) und Isoamylvalerianat vom Sdp. 184° bei 719 mm der fraktionierten Destillation unterworfen. Die zunächst erhaltenen Fraktionen wurden noch viermal fraktioniert, wobei Fraktionen von gleichem Siedepunkt vereinigt wurden. Trotzdem war ein merkliches Konstantbleiben des Siedepunktes nicht zu erreichen, die Trennung daher höchst unvollkommen, wie

aus folgender Tabelle zu ersehen ist, in der I, II .. V die Resultate der fortlaufenden Fraktionierungen angeben.

I.	II.	V.
Sdp. 138—160°: 9 ccm	Sdp. 138—150°: 4 ccm Sdp. 150—177°: 5 ccm	Sdp. 138—155°: 7 ccm
Sdp. 160—180°: 14 ccm	Sdp. 150—165°: 6 ccm Sdp. 165—180°: 7 ccm	Sdp. 155—175°: 9 ccm
Sdp. über 180°: 6 ccm	Sdp. bis 170°: 2 ccm Sdp. über 170°: 4 ccm	Sdp. 175—184°: 8 ccm

Es folgten eingehende Untersuchungen, um festzustellen, wie sich Gemische von Fettsäuren bei der „partiellen Destillation“ (Seite 5) verhalten, und ob eine Trennung derselben auf diesem Wege möglich ist. Die Prüfung geschah mit Gemischen je zweier Säuren. Die Hauptschwierigkeit bestand hier darin, eine Methode zu finden, nach der sich in den erhaltenen Destillaten der Gehalt an jeder der beiden Säuren möglichst genau feststellen liess. Nur die Ameisensäure liess sich in solchen Gemischen leicht und genau nach der Methode Scala, unter Berücksichtigung der Angaben Liebens, bestimmen. Die beste Methode zur Prüfung der übrigen Säuregemische schien in der Überführung in die Silbersalze und Bestimmung des Silbergehaltes derselben zu bestehen, da dieselben krystallwasserfrei sind, während alle übrigen hier in Betracht kommenden Salze der Fettsäuren wechselnde Mengen Krystallwasser binden. Die Entfernung desselben ist nach eigenen Erfahrungen, besonders bei den Salzen der höheren Fettsäuren, stets mit Säureverlust verbunden.

Es war eine längere Reihe von Versuchen erforderlich, um eine geeignete Methode für die Silbersalzbestimmung auszuarbeiten.

Nach Raupenstrauch (M. f. Ch. 6, 585) lösen:

100 g Wasser bei 20° C.: 1,0371 g Silberacetat,
100 g „ „ 20° C.: 0,8361 g Silberpropionat,
100 g „ „ 20° C.: 0,4850 g Silberbutyrat.

Im vorliegenden Fall konnten daher, wie eine Reihe erfolgloser Versuche ergab, die Silbersalze nicht durch Umsetzen der neutralisierten Säuren mit Silbernitrat dargestellt werden,

da beim Auswaschen beträchtliche, und zwar nicht äquivalente Mengen der einzelnen Silbersalze in Lösung gingen. Es wurde daher zunächst versucht, die Fettsäuren durch Einwirkung auf die berechnete Menge von frisch gefälltem Silberkarbonat in die Silbersalze überzuführen, da alsdann ein Auswaschen nicht erforderlich war. Ein Einengen der fettsauren Silbersalze liess sich auch im Vakuum nicht ohne Zersetzung durchführen; sollten daher nicht merkliche Mengen derselben in Lösung verbleiben, so mussten die Fettsäuren in concentrierter Form angewandt werden. Auf umständlichem Wege gelang es wohl, die Säuren in der gewünschten Concentration zu erhalten, doch ergab sich die neue Schwierigkeit, dass die Einwirkung des Silberkarbonats auf die starken Fettsäuren nur äusserst träge verlief, sodass selbst bei tagelangem Stehen in mässiger Wärme häufig noch etwas Silberkarbonat unzersetzt blieb. Sichere Resultate waren daher auch auf diesem Wege nicht zu erzielen, doch führte die nachstehend beschriebene Methode zum Ziel.

Versuche ergaben, dass die Löslichkeit der fettsauren Silbersalze in Weingeist nur äusserst gering ist:

100 g Weingeist von 65 Gewichtsprocent lösten bei 15°: 0,1371 g Acetat,
100 g „ „ 65 „ „ „ 15°: 0,1226 g Propionat,
100 g „ „ 65 „ „ „ 15°: 0,0849 g Butyrat,
100 g „ „ 97,5 „ „ „ 15°: 0,0103 g Acetat,
100 g „ „ 97,5 „ „ „ 15°: 0,0132 g Propionat,
100 g „ „ 97,5 „ „ „ 15°: 0,0140 g Butyrat.

Im Gegensatz hierzu löst sich ein Teil Ammonsalpeter schon in 2,29 Teilen Weingeist von 66,8 Gewichtsprocent bei 25° und in 1,1 Teilen bei Siedetemperatur; erheblich schwieriger lösen sich Natron- und Kalisalpeter.

Eine genaue Prüfung der Säuregemische gelang daher in folgender Weise: Dieselben wurden mit Ammon neutralisiert und die Ammonsalze sehr stark eingeengt, und zwar zur Vermeidung von Säureverlust im Vakuum. Darauf wurde 95 % Alkohol, ferner die berechnete Menge $AgNO_3$ zugesetzt; die gefällten Silbersalze wurden auf dem Saugfilter scharf abgesaugt und mit wenig Weingeist, zuletzt zur Erleichterung des Trocknens mit etwas absolutem Alkohol nachgewaschen. Durch gelindes Glühen gewogener Mengen wurde alsdann der Silber-

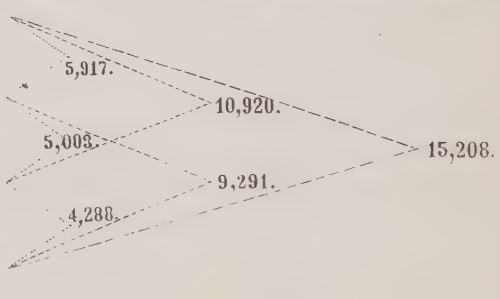
gehalt festgestellt und hieraus die Zusammensetzung des Silbersalzes berechnet. Es ist ratsam, die Bestimmung mit nicht zu wenig Silbersalz auszuführen; denn die Unterschiede im Silbergehalte der einzelnen Salze sind nicht besonders gross, wie nachstehende Zusammenstellung veranschaulicht.

I zeigt den Silbergehalt der Salze C_1 bis C_4 und die zwischen je zweien derselben bestehende Differenz an.

II veranschaulicht den Silbergehalt verschiedener Gemenge von Silberformiat und -Acetat, sowie die Differenzen gegenüber dem des reinen Formiates.

I.

Silbersalze	Procentgehalt an Silber	Differenzen
Formiat	70,588	
Acetat	64,671	
Propionat	59,668	
Butyrat	55,380	



II.

Gemenge, enthaltend in Gewichtsteilen	Procentgehalt an Silber	Differenz gegenüber dem reinen Formiat
90 Formiat + 10 Acetat	69,996	0,582
80 „ + 20 „	69,404	1,184
70 „ + 30 „	68,812	1,776
60 „ + 40 „	68,221	2,367
50 „ + 50 „	67,629	2,959
40 „ + 60 „	67,037	3,551
30 „ + 70 „	66,445	4,143
20 „ + 80 „	65,853	4,735
10 „ + 90 „	65,262	5,326

Wie die Berechnung geschah, sei an einem später untersuchten Gemisch von Essigsäure und Propionsäure erläutert: 1,9982 g des Silbersalzgemenges enthielten 1,2267 g = 61,391 Procent Silber. Bei reinem Acetat würde der Silbergehalt

64,671 % betragen, bei reinem Propionat 59,668 %. Bezeichnet x die Menge des vorhandenen Acetates, y die des Propionates, so lassen sich zwei Gleichungen aufstellen, aus denen beide Unbekannte zu berechnen sind:

$$1)\quad x + y = 1{,}9982$$

$$2)\quad \frac{64{,}671 \cdot x}{100} + \frac{59{,}668 \cdot y}{100} \qquad 1{,}2267.$$

Weil nicht zu vermeiden war, dass geringe Mengen der Silbersalze in Lösung gingen, wurde zur Erzielung grösserer Genauigkeit ihr Gewicht erhöht in Rechnung gezogen, entsprechend dem gelösten Silber. Da jedoch die Löslichkeit der einzelnen Silbersalze in Weingeist nicht gleich ist, wurde, aus den oben angeführten Zahlen berechnet, für je ein mg gelösten Silbers das Gewicht des Gemenges von Acetat und Propionat um 0,0022 g, das des Gemenges von Propionat und Butyrat um 0,0024 g erhöht.

Zu nachfolgenden Destillationsversuchen wurden äquivalente Mengen je zweier Säuren verwandt; die Menge jeder derselben entsprach 12 ccm Normal-Natron, also 0,5522 g Ameisensäure, 0,8887 g Propionsäure u. s. w. Das Säuregemisch wurde nach Zusatz von 12 ccm Normal-Alkali, das heisst von soviel Alkali destilliert, als zur Sättigung einer der Säuren erforderlich war. Bei einer zweiten Versuchsreihe wurden die Säuregemische völlig neutralisiert und nach Zusatz von 12 ccm Normal-Schwefelsäure der Destillation unterworfen. Die Resultate beider Versuchsreihen wichen kaum voneinander ab. Die Untersuchung der zunächst erhaltenen Destillate (I), sowie der aus den Destillationsrückständen nach Zusatz von Mineralsäure erhaltenen Destillate (II) erfolgte nach der Silbersalzmethode, nur die Ameisensäure wurde durch Wägen des reducierten Quecksilberchlorürs bestimmt. Die Destillation wurde durch Anwendung eines hohen Vakuums wesentlich erleichtert.

Partielle Destillation der Fettsäuregemische.

Ameisensäure und Essigsäure.

Es wurden erhalten aus

Destillat I : 0,8504 g Hg_2Cl_2

Destillat II: 4,8064 g Hg_2Cl_2,

in Summa 5,6568 g statt 5,6576 g, für die verwandte Ameisensäure berechnet. Von den verwandten Säuren enthält demnach:

	Ameisensäure	Essigsäure
Destillat (I):	15,03 %	84,95 %
Rückstand (II):	84,95 %	15,03 %

Essigsäure und Propionsäure.

Es lieferte:

Destillat I : 1,9982 g Silbersalz mit 61,391 % Ag

Destillat II: 1,1114 g Silbersalz mit 63,209 % Ag,

während reines Acetat 64,671 % und reines Propionat 59,668 % enthält. Von den verwandten Säuren enthält demnach:

	Essigsäure	Propionsäure
Destillat (I):	29,73 %	74,09 %
Rückstand (II):	69,17 %	26,27 %

Propionsäure und Buttersäure.

Es lieferte:

Destillat I : 2,2723 g Silbersalz mit 56,933 % Ag

Destillat II: 1,6738 g Silbersalz mit 57,960 % Ag,

während reines Propionat 59,668 % und reines Butyrat 55,380 % enthält. Von den verwandten Säuren enthält demnach:

	Propionsäure	Buttersäure
Destillat (I):	39,01 %	62,05 %
Rückstand (II):	60,73 %	38,12 %

Buttersäure und Isovaleriansäure.

Es lieferte:

Destillat I : 2,4231 g Silbersalz mit 53,33 % Ag

Destillat II: 2,4089 g Silbersalz mit 53,44 % Ag,

während reines Butyrat 55,380 % und reines Isovalerianat 51,631 % enthält. Von den verwandten Säuren enthält demnach:

	Buttersäure	Isovaleriansäure
Destillat (I):	49,06 %	51,01 %
Rückstand (II):	49,08 %	50,26 %

Essigsäure und Buttersäure.

Es lieferte:

Destillat I : 2,2905 g Silbersalz mit 57,520 % Ag

Destillat II: 2,0527 g Silbersalz mit 62,059 % Ag,

während reines Acetat 64,671 % und reines Butyrat 55,380 % enthält. Von den verwandten Säuren enthält demnach:

	Essigsäure	Buttersäure
Destillat (I):	26,39 %	75,27 %
Rückstand (II):	73,50 %	24,78 %

Bei vorstehenden Versuchen ging, wie ersichtlich, stets die höher siedende Säure vorwiegend zuerst über, jedoch bei den einzelnen Säuregemischen nicht in gleichem Masse. Eine Trennung zweier in der Reihe benachbarter Fettsäuren gelingt danach auf dem angegebenen Wege um so leichter, je weniger Kohlenstoffatome die Säuren enthalten, sodass sich Ameisensäure und Essigsäure am leichtesten trennen lassen, während Isovaleriansäure kaum nachweisbar vor Buttersäure übergeht. Erklären lässt sich dies verschiedene Verhalten mit der verschiedenen Stärke, „Avidität", der einzelnen Fettsäuren, und es lässt sich aus vorstehenden Beobachtungen wohl umgekehrt auf die relative Stärke derselben schliessen. Bei weitem die stärkste Fettsäure wäre mithin die Ameisensäure; mit steigendem Siedepunkt nimmt die Stärke der Säuren ab, und zwar in abnehmendem Masse, mit der Buttersäure wird anscheinend nahezu ein Grenzwert erreicht. Die grösste Differenz in der Avidität benachbarter Säuren besteht also zwischen Ameisen- und Essigsäure. Die Trennung zweier Säuren gelingt im allgemeinen um so leichter, je mehr sie sich in ihrem Siedepunkte unterscheiden (siehe letzten Versuch). Durch wiederholtes partielles Destillieren liess sich die Trennung vervollständigen.

Mit dem Gesagten im Einklang standen die Resultate zahlreicher weiterer Destillationsversuche, bei denen die verwandten Säuren in verschiedenen Mengenverhältnissen gemischt waren; dabei konnte die Angabe Macnairs, wonach Essigsäure bei gewissen Mengenverhältnissen die Ameisensäure aus ihren Salzen austreibe, nicht bestätigt werden. Auch standen die Resultate insofern mit denen Holtzmanns im Widerspruch, als nach letzterem eine Trennung von Ameisensäure und Essigsäure durch partielle Destillation nicht möglich scheint. Die Angaben Wechslers über das Verhalten des Gemisches von Buttersäure und Isovaleriansäure konnten bestätigt werden. —

Die Trennung kleiner Mengen homologer Fettsäuren durch fraktionierte Sättigung mit Silberkarbonat (a. a. O.) beruht darauf, dass die Löslichkeit der Silbersalze mit steigendem Molekulargewicht abnimmt. Bei eigenen in dieser Richtung angestellten Versuchen wurden die Silbersalze aus früher erwähnten Gründen durch Umsetzen der fettsauren Ammonsalze, wie angegeben, dargestellt. Die Methode erwies sich als brauchbar, um Fettsäuren von kleinen Mengen niedriger siedender Homologen zu befreien; dieselben blieben grossenteils zurück, wenn zum Umsetzen etwas weniger Silbernitrat verwandt wurde, als dem Gehalt der Ammonsalze an Fettsäuren entsprach. —

Die verschiedene Löslichkeit der Bariumsalze der Fettsäuren C_1 bis C_4 in absolutem Alkohol ist bereits von Luck (a. a. O.) untersucht und zur Trennung dieser Säuren untereinander vorgeschlagen worden, worauf später näher eingegangen ist. Über die Löslichkeit der Bariumsalze der höheren Fettsäuren ist dagegen noch wenig bekannt, daher wurde sie für eine Anzahl hierher gehöriger Säuren ermittelt. Es lösten bei 15° C.:

100 g absoluter Alkohol 13,2144 g Capronat
100 g „ „ 32,1000 g Isovalerianat.

Auch das gewöhnliche Valerianat und das Isobutyrat, sowie vor allem das Isocapronat erwiesen sich schon in der Kälte als leicht löslich. Aus den kalt gesättigten Lösungen konnte durch Abdestillieren der meiste Alkohol entfernt werden, ohne dass in der Wärme Ausscheidung von festem Salz

erfolgte; vielmehr bildete der rückständige Alkohol mit dem Salz zuletzt eine zähe, durchsichtige Masse.

Der grosse Unterschied in der Löslichkeit der fettsauren Bariumsalze in absolutem Alkohol erwies sich als ein gutes Mittel, die normalen Säuren C_1 bis C_4 von Valeriansäure und Capronsäure, sowie sämtlichen Isosäuren zu trennen; erstere blieben beim Ausziehen des Bariumsalzgemenges mit wenig absolutem Alkohol fast vollständig zurück. Dies Verhalten ist demgemäss auch zur quantitativen Bestimmung einzelner Säuren nebeneinander zu verwenden, zumal wenn die Löslichkeit der schwer löslichen Salze berücksichtigt wird. Einige Beispiele seien im Folgenden angeführt.

Trennung von Propionsäure und Isovaleriansäure.

Angew.: 1,0517 g Propionsäure, entspr. 0,9727 g Ba.
1,2524 g Isovaleriansäure, entspr. 0,8402 Ba.

Das Bariumsalzgemenge mit etwa 20 ccm absoluten Alkohols gründlich ausgezogen.

Ungelöst blieben: 0,9632 g Ba.
In Lösung gingen: 0,8495 g Ba.

Trennung von Buttersäure und Isobuttersäure.

Angew.: 1,3665 g Buttersäure, entspr. 1,0627 g Ba.
0,7819 g Isobuttersäure, entspr. 0,6081 g Ba.

Das Bariumsalzgemenge mit etwa 20 ccm absoluten Alkohols gründlich ausgezogen.

Ungelöst blieben: 1,0536 g Ba.
In Lösung gingen: 0,6171 g Ba.

Trennung eines Gemenges verschiedener Säuren in zwei Gruppen.

Angew.: 0,5541 g Ameisensäure
0,8716 g Essigsäure
0,3825 g Buttersäure
} entspr. in Summa 2,1167 g Ba.

0,3729 g Valeriansäure
0,5643 g Capronsäure
0,2167 g Isobuttersäure
0,3189 g Isocapronsäure
} entspr. in Summa 0,9393 g Ba.

Das Bariumsalzgemenge mit etwa 35 ccm absoluten Alkohols ausgezogen.

Ungelöst blieben: 2,0882 g Ba.
In Lösung gingen: 0,9678 g Ba.

In Fettsäuregemischen, in welchen die Essigsäure vorwiegt, wie solche z. B. bei der Graukalkuntersuchung erhalten werden (Näheres im II. Teil), lässt sich die leichte Krystallisierbarkeit des Natriumacetates zur Trennung der Essigsäure von ihren Homologen benutzen.

Auf Grund vorstehender Befunde ist eine allgemein gültige Methode zur Trennung der Fettsäuren zur Zeit noch nicht aufzustellen. Am besten wird man durch geeignete Verschmelzung der einzelnen Methoden zum Ziel kommen. Mit Hülfe der Bariumsalze lassen sich die höher siedenden Säuren sowie die Isoverbindungen von den niedriger siedenden trennen, und in der letzteren Gruppe ist eine weitere Trennung durch wiederholte partielle Destillation durchführbar, dieselbe lässt sich mit Hülfe der Silbersalze vervollständigen.

Bestimmungsmethoden.

Die Literaturangaben über quantitative Bestimmung von Fettsäuren beschränken sich zumeist auf einige specielle Fälle, nur für die Ameisensäure sind mehrere direkte Bestimmungsmethoden veröffentlicht. Die mehrfach erwähnte Methode Scala wurde dem Verfasser erst im spätern Verlauf vorliegender Arbeit bekannt; doch war bei Versuchen, die Ameisensäure neben ihren Homologen zu bestimmen, der gleiche Weg eingeschlagen worden, da bekanntlich nur wenige organische Körper auf Quecksilberchlorür reducierend einwirken. Zunächst wurde das Verhalten von Quecksilberchlorid zu freier Ameisensäure untersucht, wobei sich ergab, dass dieselbe selbst bei vierzehnstündigem Stehen im Wasserbade und grossem Überschuss von Quecksilberchlorid noch nicht vollständig zersetzt war. Wird aber, wie auch Scala angiebt, die Ameisensäure zuvor neutralisiert und mindestens das Vierfache der berechneten Quecksilberchloridmenge angewandt, so ist nach

vierstündigem Erwärmen die Zersetzung der Säure beendet. Immerhin ist es ratsam, sich durch weiteres Erwärmen des Filtrates hiervon zu überzeugen. Die bei der Zersetzung sich bildende freie Salzsäure wird zweckmässig durch Zusatz von etwas Natriumacetat unschädlich gemacht. Die Methode lieferte recht genaue Resultate, sie hat ausserdem den Vorzug, dass sie durch die Gegenwart anderer Fettsäuren nicht beeinträchtigt wird.

Die Bestimmung der Ameisensäure durch den Permanganatverbrauch in schwach alkalischer Lösung erwies sich auch bei Anwesenheit von Essigsäure als durchführbar, da Permanganat auf diese in der hier erforderlichen Zeit nicht nennenswert einwirkte; bei Gegenwart höherer Fettsäuren war diese Methode jedoch nicht zu verwenden, da dieselben gleichfalls oxydiert wurden.

Die einzige Methode, die seither zur Bestimmung mehrerer Fettsäuren nebeneinander vorgeschlagen ist, ist die von Haberland. Schütz (a. a. O.) bezeichnet dieselbe jedoch als völlig unbrauchbar, da bei dem dabei nötigen Abdampfen der Blei-, noch mehr der Zinksalzlösungen, bedeutender Verlust an Fettsäuren eintrete. Eigene Versuche konnten diese Beobachtung bestätigen. Es lag nahe, zu untersuchen, ob dieser Übelstand durch Verdampfen im Vakuum beseitigt werden könne. Die Prüfung erstreckte sich auf alle hier in Betracht kommenden Salze, zunächst auf die Bleisalze. Etwa 6 g der einzelnen Salze wurden bei Gegenwart von Bleioxyd im Wasserbade bei 65° und etwa 600 m m Vakuum eingedampft. Die abziehenden Dämpfe wurden zur Prüfung auf etwa übergehende Säure durch eine Vorlage geleitet, die ausser dem Sperrwasser 10 ccm $\frac{n}{10}$ Natron, mit etwas Phenolphtaleïnlösung gefärbt, enthielt. Der Inhalt der Vorlage blieb zwar gefärbt, doch ergab ein Zurücktitrieren, dass geringe Säuremengen übergingen. Noch geringer waren diese, wenn das Eindampfen bei 50° erfolgte. Bei einer analogen Prüfung der Zinksalze gingen beträchtlichere Säuremengen über. Das Nähere ist aus nachstehender Zusammenstellung ersichtlich, in der die übergegangene Säure in ccm des verbrauchten $\frac{n}{10}$ Natrons ausgedrückt ist.

		Ameisensäure	Essigsäure	Propionsäure	Buttersäure
Bleisalze	Temp. b. Eind. 65°	0,3	0,9	1,2	1,9
	Temp. b. Eind. 50°	0,2	0,6	0,9	1,3
Zinksalze	Temp. b. Eind. 65°	2,5	4,7	6,4	8,9
	Temp. b. Eind. 50°	1,8	3,8	5,5	6,9

Wie ersichtlich, nimmt die Zersetzbarkeit der fettsauren Salze mit dem Molekulargewicht zu. In geringem Grade tritt schon in der Kälte Zersetzung ein, wie folgende gelegentliche Beobachtung beweist. Vollkommen neutrale, mit etwas Phenolphtaleïn versetzte Lösungen von propionsaurem und buttersaurem Natron färbten sich nach mehrstündigem Stehen an kohlensäurefreier Luft rot; in fest verschlossenem Gefäss trat die Verfärbung nicht ein, offenbar deshalb, weil sich hier keine Säure verflüchtigen konnte.

Bei Anwendung des Vakuums schien nach Vorstehendem eine Bestimmung der Propionsäure in Fettsäuregemischen nach Haberland durchführbar. Ein Säuregemisch, das 1,1087 g Propionsäure enthielt, wurde mit überschüssigem Bleioxyd bei 50° im Vakuum eingedampft. Um das Schäumen der Flüssigkeit zu verhindern, wurde mit Hülfe einer Capillare etwas kohlensäurefreie Luft durchgesaugt. Die geringe Menge dissociierter Säure wurde in einer kühl gehaltenen Vorlage durch Wasser absorbiert und dieses Wasser alsdann zum Ausziehen des Verdampfungsrückstandes benutzt. Dabei geht alle Propionsäure als basisches Salz in Lösung. Nach H. wird nun die filtrierte Lösung zum Sieden erhitzt, wobei alle Propionsäure als in siedendem Wasser unlösliches Bleipropionat ausfallen soll, und in diesem die Propionsäure durch Abdestillieren mit Schwefelsäure bestimmt. Im vorliegenden Fall nun schied die zum Sieden erhitzte Lösung, die 73 ccm betrug, kein Salz aus. Bei einem zweiten Versuch enthielt das Säuregemisch 2,1682 g Propionsäure, die Lösung betrug 62 ccm. Diesmal erfolgte zwar Ausscheidung von basischem Salz, doch entsprach die Menge desselben bei weitem nicht der verwandten Propionsäure. Das basische Bleipropionat ist dem-

nach in siedendem Wasser durchaus nicht so unlöslich, als Haberland, anscheinend auch Linnemann (A. 160, 218), angenommen hat. Die Angabe beider Forscher, dass bei Verwendung von genügend Bleioxyd stets ein Salz der Zusammensetzung 3 $(C_3H_5O_2)_2$ Pb . 4 PbO erhalten wird, konnte bestätigt werden. Durch Versuche wurde ermittelt, dass 100 Teile siedenden Wassers 7,7 Teile dieses Salzes lösen; dasselbe löst sich mithin schon in 13 Teilen siedenden Wassers, während nach Linnemann bei 14° 8—10 Teile Wasser zum Lösen erforderlich sind.

Eine Bestimmung der Propionsäure auf dem angeführten Wege war somit ausgeschlossen; doch schien dieselbe unter Berücksichtigung der Löslichkeit des Propionats möglich, wenn die Menge der Propionsäure nicht zu gering war. Um dies zu prüfen, wurde die wie angegeben erhaltene Lösung des basischen Bleipropionats auf dem Wasserbade bei schwachem Vakuum soweit eingedampft, bis eben Krystallisation eintrat. Um Bildung von Karbonat durch Kohlensäure der Luft zu vermeiden, wurde die Lösung direkt in den Kolben filtriert, der zum Eindampfen diente, und aus dem vorher die Luft durch Verdampfen von etwas Wasser verdrängt war. Es wurde das Volumen der heiss gesättigten Lösung bestimmt und daraus der Gehalt an Propionsäure berechnet, nachdem festgestellt war, dass 100 ccm einer heiss gesättigten Lösung 7,673 g basisches Bleipropionat enthalten.

Von dieser Methode waren nur Annäherungswerte zu erwarten, da abgesehen von geringen andern Fehlerquellen beim Ausziehen des Bleisalzgemenges auch die Essigsäure, sowie etwas Ameisensäure und Buttersäure als Bleisalze in Lösung gehen und einen gewissen Raum einnehmen. Genauere Resultate sind zu erwarten, wenn man von der heiss gesättigten Lösung das Wasser abdestilliert und dessen Volumen bestimmt. Um ein Bild der etwa zu erwartenden Genauigkeit zu geben, sind von sieben, in beschriebener Weise vorgenommenen Bestimmungen nachstehend diejenigen mitgeteilt, deren Resultate am weitesten von einander abwichen (I und II), während bei III mittlere Resultate erzielt wurden.

	I.	II.	III.
Angewandte Propionsäure . . .	0,5097 g	0,5097 g	0,5097 g
Wassergehalt der heiss gesättigten Lösung	24,3 ccm	34,1 ccm	30,1 ccm
Daraus berechnete Propionsäuremenge	0,4265 g	0,5979 g	0,5278 g
Ausgedrückt in % der verwandten Säure	83,67	117,31	103,55

In Übereinstimmung mit H. ergab sich, dass Zinkformiat in absolutem Alkohol nur spurenweise löslich ist, 100 Teile Alkohol lösten bei 15° nur 0,045 Teile Salz, bei Siedetemperatur 0,55 Teile. Da die Zinksalze der Homologen, wenn auch schwierig, löslich sind, so lässt sich die Ameisensäure wohl als Zinksalz bestimmen, wenn das Verdampfen der Zinksalze im Vakuum geschieht, doch ist die Quecksilberchlorürmethode vorzuziehen. Die Bestimmung der übrigen Säuren nach dem Vorschlage Haberland's ist nicht durchführbar.

Die früher mitgeteilten Ergebnisse legten es nahe, eine Bestimmung der Säuren C_1 bis C_4 im Anschluss an die partielle Destillation zu versuchen. Schon Holtzmann hat (a. a. O.) durch Darstellung einer grossen Zahl von Fraktionen, Titrieren derselben mit Natron und Wägen der erhaltenen Natronsalze annähernd auf die Zusammensetzung eines Säuregemisches schliessen können. Eigene Versuche waren darauf gerichtet, das zu untersuchende Säuregemisch derart zu trennen, dass die erste Fraktion sämtliche Buttersäure und einen Teil der Propionsäure enthielt, die folgende Fraktion die übrige Propionsäure und einen Teil der Essigsäure. Alsdann war es möglich, mit Hülfe der Silbersalze die Propionsäure und die Buttersäure zu bestimmen. Hierzu wurde folgender Weg eingeschlagen.

In aliquoten Teilen des Säuregemisches wurde auf bekanntem Wege die Gesamtacidität und die Ameisensäure, sowie annähernd die Propionsäure mit Hülfe des Bleisalzes bestimmt. Dies ergab annähernd die Menge der vorhandenen Essigsäure + Buttersäure. Hierauf wurde einem andern Teile des Säuregemisches eine bekannte Menge reiner Propionsäure

zugesetzt, und zwar mindestens soviel, als Essigsäure + Buttersäure zugegen war. Nach dem Neutralisieren wurde mit soviel Mineralsäure destilliert, als der zugesetzten Propionsäure entsprach. Das Destillat enthielt alsdann die Buttersäure, den grössten Teil der Propionsäure und etwas Essigsäure. Um letztere zu entfernen, wurde etwa zu $^1/_5$ neutralisiert, wiederum destilliert und das Übergegangene in die Silbersalze übergeführt.

Die vereinigten Destillationsrückstände enthielten nun den Rest der Propionsäure. Diese wurde nötigenfalls nach Zusatz von reiner Essigsäure in analoger Weise frei von Ameisensäure, nur mit Essigsäure gemischt erhalten und durch die Silbersalze bestimmt. Unter Berücksichtigung der anfangs zugesetzten bekannten Menge ergab sich dann der Gehalt des Säuregemisches an Propionsäure, und als Differenz der der Essigsäure.

Die Versuche wurden mit bekannten Säuregemischen durchgeführt, wobei das Abdestillieren durch Verwendung des Vakuums sehr erleichtert wurde. Es erwies sich als nötig, bei der ersten Destillation der neutralisierten Säuren etwas mehr Mineralsäure zu verwenden, als oben angegeben, um sicher alle Buttersäure überzutreiben. Eine weitere Schwierigkeit bestand darin, aus dem die Buttersäure enthaltenden Destillat die Essigsäure völlig zu entfernen, dazu war eine Wiederholung der angegebenen Nachreinigung erforderlich. Da die letzten Mengen nur äusserst schwierig zu entfernen waren, wurde das zuletzt erhaltene Destillat mit Hülfe einer dünnen Ammoniaklösung von bekanntem Gehalt titriert und zur Umsetzung etwas weniger Silbernitrat verwandt, als für den Gehalt an Fettsäuren berechnet war; war noch etwas Essigsäure zugegen, so blieb sie nach früheren Ausführungen in Lösung. — Aus dem zweiten Hauptdestillat dagegen gelang es unschwer, alle Ameisensäure zu entfernen. Die Methode gestaltete sich infolge der erwähnten Schwierigkeiten so compliciert, dass sie für praktische Zwecke kaum verwendbar sein dürfte.

Es wurde daher im Weiteren versucht, im Anschluss an die Methode Luck eine für die Praxis brauchbare Me-

thode zur Bestimmung der Säuren C_1 bis C_4 auszuarbeiten. Bei Versuchen mit bekannten Säuregemischen wurden für die in Lösung gehenden Bariumsalze Werte erhalten, die mit den von Luck (a. a. O.) angegebenen Löslichkeitszahlen durchaus nicht vereinbar waren. Da auch Haberland (a. a. O.) die Löslichkeit der einzelnen Bariumsalze abweichend von Luck gefunden hat, wurde dieselbe durch eigene Versuche festgestellt. Da die Auffindung einer für die Praxis brauchbaren Methode ins Auge gefasst war, wurde bei diesen Bestimmungen Alkohol von 98 Volumprocent verwandt, weil völlig entwässerter schwer erhältlich ist und leicht Wasser anzieht, was die Löslichkeit merklich erhöht.

Die Menge des verwandten Alkohols wurde stets nach erfolgter Lösung festgestellt, um Ungenauigkeiten infolge von Verdunstung zu vermeiden. Die Bariumsalze wurden durch Abstumpfen der Säuren mit frisch gefälltem, reinem Bariumkarbonat dargestellt und die filtrierten Lösungen im Vakuum eingedampft, da beim Verdampfen unter gewöhnlichem Druck, wenigstens beim Propionat und Butyrat, geringer Säureverlust beobachtet wurde. Die so erhaltenen Salze erwiesen sich durch Prüfung des Bariumgehaltes als frei von Krystallwasser, nur das Propionat enthielt annähernd eine Molekel:

Gefunden: 0,5258 g enthielten 0,5012 g $(C_3H_5O_2)_2$ Ba + 0,0246 g aq.
Berechnet: 0,5258 g des Salzes mit 1 aq. enth. 0,4943 g Ba + 0,0314 g aq.

Es handelte sich offenbar um ein Salz mit einer Molekel Krystallwasser, das beim Trocknen im Vakuum teilweise entwässert war. Von einem völligen Entwässern desselben wurde Abstand genommen, weil dabei Säureverlust eintrat. Haberland giebt an, dass er seine Salze vorher entwässert habe.

Die völlige Sättigung des Alkohols erwies sich als äusserst schwierig, besonders beim Formiat und Acetat; sie erforderte selbst bei Verwendung reichlicher Salzmengen mindestens 6-stündiges Kochen am Rückflusskühler. Um einer völligen Sättigung sicher zu sein, wurde nach beendetem Kochen abfiltriert und soviel Alkohol abdestilliert, bis sich etwas Salz ausschied.

Nachstehende Zusammenstellung giebt an, wieviel g der einzelnen Bariumsalze von 100 g Alkohol gelöst werden, und

zwar nach den Untersuchungen von Luck, von Haberland und nach eigenen Untersuchungen.

	Nach Luck („absol. Alkohol") bei 30°	Nach Haberland („absol. Alkohol") bei 30°	Nach eigenen Untersuchungen (Alkohol von 98 Volumprocent) bei 30°	bei 50°
Formiat	0,0055	0,0063	0,0116	0,0117
Acetat	0,0284	0,0385	0,0744	0,0748
Propionat	0,2610	0,0803	0,1246	0,1567
Butyrat	1,1717	0,1259	0,1388	0,2256

Es liegt die Annahme nahe, dass die von Luck verwandte Propionsäure und Buttersäure höhere Homologen enthalten hat.

Haberland bezeichnet die Methode Luck als „nicht empfehlenswert". Unter Berücksichtigung der abgeänderten Löslichkeitsverhältnisse schien sie jedoch in solchen Fällen verwendbar, in welchen die Menge der vorhandenen Propionsäure und Buttersäure gegenüber der Essigsäure stark zurücktritt, also z. B. beim Graukalk (siehe II. Teil), zumal wenn die Bestimmungen bei einer Temperatur von 50° vorgenommen wurden, bei welcher die Löslichkeitsunterschiede grösser sind.

Es gelang durch eingehende Versuche, die Methode derart auszubauen, dass sie zur Trennung und Bestimmung der Säuren C_1 bis C_4 allgemeine Brauchbarkeit erhielt. Durch qualitative Vorversuche kann man sich leicht vergewissern, ob Propionsäure und Buttersäure in relativ beträchtlicher Menge zugegen sind; denn dieselben scheiden sich beim Aussalzen mit Chlorcalcium grossenteils als Öl ab, während die Propionsäure annähernd mit Hülfe des Bleisalzes bestimmt werden kann. — Acidität und Ameisensäure werden in bekannter Weise bestimmt. Man setzt nun dem Säuregemisch vor Überführung in die Bariumsalze stets grössere Mengen Essigsäure, nötigenfalls auch Ameisensäure zu; dadurch wird einmal die Sättigung des Alkohols mit dem Formiat und Acetat sehr erleichtert, andererseits ist eine völlige Lösung der genannten Salze ausgeschlossen und die Alkoholmenge leicht so zu bemessen, dass sicher alles propion- und buttersaure Salz in Lö-

sung geht. Die Bestimmung der Gesamtacidität von Propionsäure und Buttersäure geschieht in bekannter Weise.

Versuche, den Einzelgehalt jeder Säure durch gleichzeitiges Wägen der vom Alkohol gelösten Bariumsalze zu bestimmen, führten nicht zum Ziel, da ihr Gehalt an Krystallwasser schwankte und die Entfernung desselben mit Verlust an Säuren verbunden war. Es wurde daher versucht, die Bariumsalze in die Silbersalze überzuführen, was am besten in der früher beschriebenen Weise gelang, nachdem die Fettsäuren nach Zusatz von genügend Schwefelsäure abdestilliert waren. Die Silbersalze wurden gewogen, ebenso das beim Glühen verbleibende Silber. Da jedoch geringe Mengen der Silbersalze in Lösung gehen, wurden genauere Resultate erzielt, wenn gleichzeitig das Gewicht des gebildeten Bariumsulfats festgestellt und die demselben äquivalente Menge Silber berechnet wurde. Diese müsste naturgemäss mit der aus den Silbersalzen erhaltenen übereinstimmen, wenn von diesen nichts in Lösung ginge. Das Gewicht der Silbersalze wurde daher entsprechend erhöht in Rechnung gezogen. Nunmehr liess sich der Gehalt an Propionsäure und Buttersäure berechnen, die Essigsäure ergab sich als Differenz.

Nachstehend sind die Resultate zweier Bestimmungen mit gewogenen Säuremengen angeführt, letztere waren dem Verfasser jedoch nur bei I v o r Ausführung der Analyse bekannt.

I. Ein Gemenge der Seite 9 erwähnten Bariumsalze, welches je 0,25 g Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure enthielt, wurde in Wasser zu 100 ccm Lösung gelöst.

40 ccm derselben wurden mit einem Tropfen Methylorange und Schwefelsäure bis zur Rötung versetzt und abdestilliert; dadurch (Vgl. II. Teil S. 50 u. f.) wurde ein Überschuss an Schwefelsäure, also ein etwaiges mechanisches Übergehen derselben vermieden. Das Destillat verbrauchte zur Neutralisation 6,32 ccm $\frac{n}{1}$ Natron, die Acidität des zu prüfenden Säuregemisches entsprach somit 15,80 ccm $\frac{n}{1}$ Lauge. — Das neutralisierte Destillat wurde mit etwa 10 g Quecksilberchlorür unter

Zusatz von etwas Natriumacetat vier Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und lieferte 1,0224 g Chlorür. Das Filtrat vom Chlorür schied bei weiterem Erwärmen kein Chlorür mehr aus, das Säuregemisch entsprach also insgesamt 2,5560 g Quecksilberchlorür, was 0,2495 g Ameisensäure gleichkommt.

Die übrigen 60 ccm der Salzlösung wurden im Vakuum verdampft und etwa 5 g reines Formiat sowie Acetat hinzugefügt. Dann wurde mit etwa 1000 ccm Alkohol (sp. G. 0,804) sechs Stunden lang ausgekocht, filtriert und soviel Alkohol abdestilliert, bis sich etwas Formiat und Acetat ausschied. Nun wurde bei 50° filtriert und gefunden, dass das Volumen des Alkohols 892 ccm, entsprechend 717,2 g, betrug.

Aus den gelösten Bariumsalzen wurden nach Abdestillieren des Alkohols die Fettsäuren mit Schwefelsäure wie oben abdestilliert. Dabei wurden 0,9996 g $BaSO_4$ erhalten, also musste die Acidität der abdestillierten Fettsäuren 8,58 ccm $\frac{n}{1}$ Alkali entsprechen, was durch Titrieren mit einer verdünnten Ammoniaklösung von bekanntem Gehalt bestätigt wurde. Die erhaltenen Ammoniaksalze erforderten demnach zur Umsetzung 1,4587 g Silbernitrat mit 0,9267 g Silber. Das Gewicht der gefällten Silbersalze betrug 1,3360 g, das des beim Glühen verbleibenden Silbers 0,8535 g. Für die 0,0732 g des in Lösung gegangenen Silbers war das Gewicht der Silbersalze um 0,1610 g erhöht in Rechnung zu setzen. Von den somit anzunehmenden 1,4970 g Silbersalz waren 0,0798 g für gelöstes Formiat und 0,4544 g für gelöstes Acetat abzuziehen; vom Gesamtgewicht des Silbers waren abzuziehen 0,0798 g für Formiat und 0,4544 g für Acetat, es verblieben also 0,3925 g. Aus den für das Propionat und Butyrat verbleibenden 0,6578 g Silbersalz berechnen sich 0,1454 g Propionsäure und 0,1471 g Buttersäure; also für das gesamte Säuregemisch 0,2424 g Propionsäure und 0,2452 g Buttersäure.

Die Gesamtacidität des verwandten Säuregemisches entsprach 15,80 ccm $\frac{n}{1}$ Alkali, davon kamen 11,47 ccm auf Ameisensäure, Propionsäure und Buttersäure; es verbleiben 4,33 ccm für Essigsäure, entsprechend 0,2606 g.

Zusammenstellung.

	Ameisensäure	Essigsäure	Propionsäure	Buttersäure
Angewandte Säure in g:	0,25	0,25	0,25	0,25
Aus der Analyse berechnet, in g:	0,2495	0,2606	0,2424	0,2452
Ausgedrückt in % der verwandten Säure:	99,79	104,24	96,97	98,08

II. Das zur Untersuchung vorliegende Bariumsalzgemenge wurde in analoger Weise geprüft, nachdem durch Vorversuche festgestellt war, dass die Menge der zu erwartenden Propionsäure gegenüber der Buttersäure zurücktrat, und dass die Menge letzterer schätzungsweise ein Fünftel der vorhandenen Fettsäuren ausmache.

Auf das ganze Säuregemisch umgerechnet ergaben sich folgende Zahlen:

Die Gesamtacidität entsprach 12,2 ccm $\frac{n}{1}$ Alkali. Das gefällte Quecksilberchlorür wog 1,8988 g, entsprechend 0,1852 g Ameisensäure.

Für $^6/_{10}$ des Säuregemisches zum Lösen verwandte Alkoholmenge 732,4 g. Das Bariumsulfat wog 0,9355 g, äquivalent 0,8672 g Silber. Das Silbersalz wog 1,2488 g und enthielt 0,7974 g Silber. Corrigiertes Gewicht des Silbersalzes 1,4024 g, davon propion- + buttersaures Silber 0,5693 g mit einem Gehalt von 0,3249 g Silber. Demnach Menge der vorhandenen Propionsäure, auf das ganze Säuregemisch umgerechnet, 0,1543 g, die der vorhandenen Buttersäure 0,2581 g. Für Essigsäure berechnen sich 0,1921 g.

Zusammenstellung.

	Ameisensäure	Essigsäure	Propionsäure	Buttersäure
Gewicht der vorhand. Säuren in g: (dem Verf. erst nach beend. Anal. bek.)	0,1857	0,1826	0,1598	0,2637
Aus der Analyse berechnet:	0,1852	0,1921	0,1543	0,2581
Ausgedrückt in % der vorhandenen Säure	99,71	105,22	96,58	97,89

Kurz zusammengefasst sind die Resultate vorstehender Untersuchungen etwa folgende:

Eine Trennung homologer Fettsäuren durch Fraktionieren höher siedender Ester gelang nur höchst unvollkommen.

Bei „partieller Destillation" homologer Fettsäuren, das heisst beim Destillieren nach teilweiser Neutralisation oder unter beschränktem Zusatz von Mineralsäure zu völlig neutralisierten Gemischen ging, zum Teil im Widerspruch mit andern Forschern, stets vorwiegend die am höchsten siedende Säure zuerst über. Die Trennung zweier in der Reihe benachbarter Säuren gelang auf diesem Wege am leichtesten zwischen Ameisensäure und Essigsäure; mit steigendem Molekulargewicht der Säuren gestaltete sich die Trennung immer schwieriger, sodass Isovaleriansäure kaum merklich vor der Buttersäure überging. Im allgemeinen war die Trennung um so vollständiger, je weiter der Siedepunkt der Säuren auseinanderlag.

Verfasser glaubt aus diesem Verhalten der Fettsäuren auf ihre relative Avidität schliessen zu dürfen; dieselbe würde danach mit steigendem Molekulargewicht abnehmen und mit der Buttersäure nahezu einen Grenzwert erreichen.

Die Abnahme in der Löslichkeit der Silbersalze mit steigendem Molekulargewicht erwies sich als ein Mittel, Fettsäuren von geringen Mengen niedriger siedender Säuren zu befreien; diese blieben in Lösung, wenn bei Umsetzung der mit Ammoniak neutralisierten Säuren weniger Silbernitrat verwandt wurde, als dem Gehalt an Säure entsprach.

Die verschiedene Löslichkeit der Bariumsalze der flüchtigen Fettsäuren in absolutem Alkohol gestattete in einfacher Weise ihre Trennung in zwei Gruppen: Schwer löslich erwiesen sich die Salze der normalen Säuren bis zur Buttersäure; leicht löslich die der höhersiedenden normalen Säuren sowie sämtlicher Isosäuren.

Essigsäure liess sich auf Grund der leichten Krystallisierbarkeit ihres Natriumsalzes von kleinen Mengen ihrer Homologen trennen.

Zweckmässig erscheint dem Verfasser eine geeignete Verschmelzung der einzelnen Methoden.

Die quantitative Bestimmung der Ameisensäure gelang recht genau durch Wägen des aus Sublimatlösung gefällten Calomels bei Innehaltung gewisser Bedingungen: Vorheriges Neutralisieren, Verwendung eines grossen Sublimatüberschusses, vierstündiges Erwärmen, zweckmässig Abstumpfen der gebildeten freien Salzsäure durch Natriumacetat.

Die Bestimmung der Ameisensäure durch den Permanganatverbrauch in schwach alkalischer Lösung wurde durch Anwesenheit von Essigsäure nur unwesentlich beeinträchtigt; Gegenwart höher siedender Fettsäuren machte die Methode unbrauchbar.

Zur Bestimmung zweier Fettsäuren nebeneinander wurde der Weg der indirekten Analyse eingeschlagen, unter Verwendung der stets krystallwasserfreien Silbersalze. Brauchbare Resultate liessen sich jedoch nur in folgender Weise erzielen: Die Säuren wurden mit Ammoniak neutralisiert, die Ammonsalze im Vakuum eingeengt, mit viel Alkohol versetzt und mit der aus der Acidität berechneten Menge Silbernitrat umgesetzt. Die Bestimmung des Silbergehaltes geschah durch gelindes Glühen gewogener Mengen der getrockneten Salze.

Der Vorschlag Haberlands, in Fettsäuregemischen zunächst die Propionsäure als in heissem Wasser unlösliches basisches Bleisalz zu bestimmen, erwies sich als nicht durchführbar; allerdings liess sich die Zersetzung beim Verdampfen der Bleisalze durch Zuhülfenahme des Vakuums vermeiden, doch wurde das basische Bleipropionat als in heissem Wasser erheblich löslich befunden. Unter Berücksichtigung der durch Versuche ermittelten Löslichkeit dieses Salzes gelang es jedoch, in Säuregemischen den Gehalt an Propionsäure annähernd zu ermitteln.

Zur Bestimmung mehrerer Fettsäuren nebeneinander wurde versucht, das Gemisch zunächst durch partielle Destillation in Fraktionen von je zwei Säuren zu trennen und sodann mit Hülfe der indirekten Analyse wie oben den Gehalt jeder einzelnen Säure zu ermitteln. Obwohl zur Erleichterung der Trennung gleichzeitig bei Darstellung der Silbersalze das Princip der partiellen Umsetzung angewandt wurde, gestaltete

sich dieselbe derart schwierig, dass die Methode für praktische Zwecke kaum Verwendung finden dürfte.

Versuche, die auf der verschiedenen Löslichkeit der fettsauren Bariumsalze in absolutem Alkohol beruhende Methode Luck zur Bestimmung der Säuren C_1 bis C_4 heranzuziehen, ergaben für die Löslichkeit jener Salze Zahlen, die von denen Lucks erheblich abwichen, dagegen denen Haberlands nahe kamen. Die Unterschiede in der Löslichkeit erwiesen sich zwar erheblich geringer als Luck annimmt, doch gelang in folgender Weise eine befriedigende Bestimmung der vier Säuren nebeneinander: Gesamtacidität und Ameisensäure wurden in bekannter Weise ermittelt. Dem Säuregemisch wurden vor Überführung in die Bariumsalze grössere Mengen Ameisensäure und Essigsäure zugesetzt, um eine völlige Lösung ihrer Bariumsalze auszuschliessen. Das Bariumsalzgemisch wurde mit grösseren Mengen Alkohol behandelt, bis alles propion- und buttersaure Salz in Lösung gegangen war; gleichzeitig sättigte sich der Alkohol mit den übrigen Salzen. Nunmehr liess sich die Gesamtacidität von Propion- und Buttersäure ermitteln. Die gelösten Fettsäuren wurden mit Mineralsäure abdestilliert und wie oben in die Silbersalze übergeführt. Durch Bestimmung des Silbergehaltes liess sich alsdann unter Anbringung einer Correktion für in Lösung gegangenes Silber die Menge der vorhandenen Propionsäure wie der Buttersäure bestimmen, die Essigsäure ergab sich als Differenz.

II.

Der Verbrauch an Essigsäure ist seit Einführung derselben in die chemische Grossindustrie in stetem Wachstum begriffen und wird sich voraussichtlich noch weiter steigern, da die Essigsäure, hauptsächlich in der Farbstoffindustrie, immer mehr Verwendung findet; beispielsweise werden grosse Mengen zur Darstellung von künstlichem Indigo verbraucht, weitere Mengen dienen zur Herstellung von Beizen.

Früher bestand die einzige Quelle für Essigsäure in der Oxydation von Spiritus, heute wird auf diesem Wege nur noch Säure für Speisezwecke dargestellt. Die in der Technik nötige Essigsäure wird ausschliesslich bei der trocknen Destillation von Holz gewonnen, und der steigende Bedarf an Essigsäure trägt wesentlich dazu bei, dass die moderne Retortenverkohlung immermehr die alte Meilerverkohlung verdrängt.

Der Rohstoff der Essigsäurefabriken ist der sogenannte „Graukalk", von dem Deutschland reichlich die Hälfte seines Bedarfs aus Amerika einführt. Dieser wird aus dem bei der trocknen Destillation des Holzes gewonnenen „Holzessig" gewonnen, indem die beim Destillieren desselben abziehenden Dämpfe durch Kalkmilch geleitet werden; die entstehende Lösung wird eingedampft und der essigsaure Kalk zur Zerstörung harziger Beimengungen gewöhnlich schwach geröstet. Aus ihm wird die Essigsäure durch Destillieren mit Schwefelsäure gewonnen. Es geht zunächst sehr unreine Säure über; diese wird zur weitern Reinigung noch mehrmals destilliert, zuletzt unter Zusatz von Permanganat. Wesentlich beschleunigt wird das Übergehen nach einem neuern Patent (von Linde) durch Destillieren im Vakuum.

Welche Stoffe bei der Untersuchung des Graukalkes hauptsächlich in Betracht kommen, geht aus der Darstellungsweise hervor. Bei der trocknen Destillation des Holzes entstehen neben Essigsäure der „Holzgeist" (Methylalkohol), Aceton, ver-

schiedene andere Fettsäuren (hauptsächlich bis zur Valeriansäure), ungesättigte Säuren (Croton-, Angelicasäure), Ester (Essigsäuremethylester), phenolartige Körper (Kresol, Kreosot), Empyreumastoffe („Brandharze“) und Spuren von Schwefelverbindungen. Die Ester werden von der Kalkmilch verseift, die sauren Bestandteile werden absorbiert. Holzgeist und Aceton verlassen die Kalkmilch unverändert, ebenso ein Teil der Empyreumastoffe; ein anderer Teil derselben wird von der Kalkmilch zurückgehalten. Der Graukalk enthält demnach neben etwa 80 % essigsaurem Kalk homologe Fettsäuren, phenolartige Körper und Empyreuma, gewöhnlich auch Ätzkalk, kohlensauren Kalk und kohlige Substanz, durch Zersetzung von essigsaurem Kalk beim Rösten entstanden. Crämer und Grotzki (B. XI, 1356) haben auch ungesättigte Säuren nachgewiesen.

Zur Untersuchung lag ein Graukalk aus der Fabrik von Hartmann und Hauers zu Hannover vor; er war grobkörnig, von graubrauner Farbe und zeigte empyreumatischen Geruch. Eine grössere Durchschnittsprobe desselben wurde gepulvert, gut gemischt und in verschlossenem Glasgefäss aufbewahrt.

1. Analyse eines Graukalkes.

Um einen Gehalt der Substanz an mechanisch anhaftender Feuchtigkeit festzustellen, wurden zwei Proben bei 105° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet, sie ergaben einen Trockenverlust von

1) 3,11 % 2) 3,10 %.

Hierbei war eine nennenswerte Zersetzung noch nicht zu befürchten, die jedoch bei weiterm Erhitzen in steigendem Masse eintritt, wobei zugleich etwas Empyreuma entweicht (Dinglers Polyt. Journ. 264). Es war deshalb so nicht festzustellen, ob ein weiterer Gewichtsverlust der Substanz von 3,41 % beim Erhitzen auf 150° auch durch fester gebundenes Wasser bedingt war.

Die Substanz löste sich bis auf einen geringen Rückstand in Wasser; dieser wurde in je 50 g auf einem vorher getrockneten und gewogenen Filter bestimmt, er entsprach:

1) 0,90 % 2) 0,82 %.

Der Rückstand wurde auf dem Filter mit verdünnter Salzsäure behandelt, wobei

1) 0,17 % 2) 0,14 %

kohlensaurer Kalk ausgezogen wurden.

Der in Salzsäure unlösliche Rückstand, entsprechend

1) 0,73 % 2) 0,69 %,

hatte braunschwarze Färbung, enthielt also kohleartige Stoffe. Er hinterliess beim Glühen einen Rückstand von

1) 0,07 % 2) 0,06 %;

dieser lieferte in der Phosphorsalzperle ein Kieselsäureskelett und enthielt ausserdem etwas Gyps. Der Glühverlust des säureunlöslichen Rückstandes von

1) 0,66 % 2) 0,63 %

entspricht dem Gehalt an kohligen Stoffen.

Das tiefbraune Filtrat vom wasserunlöslichen Rückstand wurde in einem tarierten Kolben zur Marke aufgefüllt und ein Teil desselben zur weitern Untersuchung mit Blutkohle entfärbt; diese absorbiert nur Empyreumastoffe (vgl. Seite 42 u. f.). Die erhaltene farblose Flüssigkeit war chlorfrei, enthielt aber Schwefelsäure, und zwar wurden durch Fällung mit Chlorbarium gefunden:

1) 0,08 % S, entsprechend 0,34 % Gyps,
2) 0,10 % S, entsprechend 0,42 % Gyps.

Dieser Gehalt an Gyps erklärt sich aus schwefelhaltigen Bestandteilen des Holzessigs. – Gegen Phenolphtaleïn reagierte die Graukalklösung neutral, gegen Lackmus schwach alkalisch. Dieselbe Reaktion besitzt auch reiner essigsaurer Kalk, wie ein Versuch lehrte. Kohlensäure erzeugte in der kalten, sowie in der warmen Lösung keinen Niederschlag, freier Ätzkalk war daher nicht zugegen. An Gesamtkalk enthielt die Lösung nach zwei Bestimmungen, wobei der Kalk als Oxalat gefällt und auf dem Gebläse in Ätzkalk übergeführt wurde:

1) 31,19 % 2) 31,19 %.

Weitere anorganische Körper waren nicht nachzuweisen. Es wurde besonders auch auf Magnesia geprüft, die, aus der verwandten Kalkmilch stammend, hätte zugegen sein können. Die Verwendung magnesiahaltiger Kalkmilch bringt in der

Praxis grosse Nachteile (Fresenius, quant. Anal.), wird daher nach Möglichkeit vermieden.

Der Handelswert des Graukalks hängt ab von seinem Gehalt an Essigsäure; ihre Bestimmung geschieht in der Praxis fast ausschliesslich nach der Destillationsmethode von Fresenius (Z. anal. Ch. 5, 315 u. 14, 172), da sie Werte ergiebt, die dem wahren Gehalt an Essigsäure am nächsten kommen; vielfach wird darüber Klage geführt, dass sie zuviel Zeit beanspruche, und dass leicht etwas Phosphorsäure mechanisch mit übergehe.

Der Graukalk wird in einer zweckmässig gebogenen Retorte mit überschüssiger Phosphorsäure der Destillation unterworfen und der Säuregehalt des Destillates titrimetrisch bestimmt. Andere Mineralsäuren sind nicht anwendbar; Salzsäure würde zum Teil mit ins Destillat gehen, bei Verwendung von Schwefelsäure bildet sich durch Einwirkung der Empyreumastoffe schweflige Säure, die ebenfalls übergehen würde. Ein völliges Übertreiben der Essigsäure gelingt nur bei mehrmaligem Ersetzen der abdestillierten Flüssigkeit durch Wasser, besser durch anhaltendes Einleiten von Wasserdampf in die destillierende Flüssigkeit.

Es wurde der von Fresenius angegebene Apparat benutzt, doch wurde der Einfachheit halber das Absperrgefäss für den Wasserdampf durch ein am Dampfentwickelungskolben angebrachtes Steigrohr ersetzt. Die Verschlüsse wurden da, wo Berührung mit den Essigsäuredämpfen möglich war, durch Gummistopfen bewirkt, weil Kork solche aufsaugt. Der Retorteninhalt wurde auf einem Sandbad bei mässiger Flamme erhitzt und nie völlig abdestilliert, andernfalls bildeten sich übelriechende, anscheinend phosphorhaltige Zersetzungsprodukte. Um das lästige Stossen zu vermeiden, wurde der Dampf in heftigem Strome durchgeleitet und in einem auf einem Gasofen erhitzten Rundkolben erzeugt, in dem sich einige Bimssteinstückchen befanden. Die Destillate wurden nach geeigneter Concentration auf einen Gehalt an etwa mechanisch übergegangener Phosphorsäure geprüft; ein solcher war nur bei einem qualitativen Vorversuch nachzuweisen und wurde durch genügendes Aufwärtsbiegen des vorderen Retortenhalses völlig vermieden. Der aufwärts gerichtete Teil des-

selben wurde mit Asbestpappe umwickelt, was die Destillation wesentlich beschleunigte; aus gleichem Grunde wurde der Retorteninhalt gleich zu Beginn der Destillation auf etwa ein Drittel eingeengt. Die Hauptmenge der Säure war nach etwa vier Stunden abdestilliert, doch gingen selbst nach acht Stunden noch geringe Mengen über. Als Säure in nachweisbarer Menge nicht mehr überging, wurde im Destillat der Säuregehalt titrimetrisch festgestellt mit von Kohlensäure befreiter, einwandsfreier Normal-Natronlauge, unter Verwendung von Phenolphtaleïn als Indikator.

Je 5 g Graukalk, in angegebener Weise mit 50 ccm Wasser und 50 ccm = 16 g Phosphorsäure (sp. G. 1,2) destilliert, verbrauchten an $\frac{n}{1}$ Natron:

1) 51,34 ccm 2) 51,25 ccm 3) 51,37 ccm,

im Mittel 51,32 ccm. Dies würde einem Gehalt des Graukalkes an reinem Calciumacetat von 81,09 % entsprechen.

Im Graukalk sind mehrere Homologe der Essigsäure nachgewiesen worden, von denen Ameisensäure, Propionsäure und Buttersäure vorherrschen und fast stets zugegen sind. Dieselben gehen bei der Destillation mit Phosphorsäure ebenfalls über, es ist daher in der Praxis häufig nötig, ihre Menge zu bestimmen.

Da die genannten Säuren gewöhnlich nur in geringer Menge zugegen sind, so wurden sie aus einer grössern Menge Graukalk concentriert. Zu diesem Zweck wurden 700 g, in Lösung, mit reiner Soda versetzt, bis aller Kalk eben ausgefällt war. Die Lösung der entstandenen Natriumsalze wurde durch Eindampfen concentriert und der grösste Teil des Acetates durch Auskrystallisieren entfernt (vgl. Seite 18), aus der Mutterlauge weiteres Acetat abgeschieden und die zuletzt bleibende Mutterlauge mit Phosphorsäure abdestilliert, bis alle Säure übergetrieben war. Der Destillationsrückstand wurde zur Prüfung auf Phenole beiseite gestellt (Seite 41), das 800 ccm betragende Destillat zur Prüfung auf Fettsäuren verwandt.

Aus 100 ccm konnte, selbst nach geeigneter Concentration, keine Ausscheidung höherer Fettsäuren erreicht werden, doch bildeten sich einige perlmutterglänzende Bläschen, wie sie

ganz dünne Ölschichten zeigen. Es gelang auch nicht, Propionsäure mit Hülfe des basischen Bleisalzes nachzuweisen, dieselbe konnte daher nur in sehr geringer Menge zugegen sein. Dagegen wurde ein Gehalt des Destillates an Buttersäure daran erkannt, dass beim Neutralisieren und nachherigen tropfenweisen Zusatz von Mineralsäure deutlich Geruch nach Buttersäure auftrat, die vor der stärkern Essigsäure in Freiheit gesetzt wurde. Beim Erwärmen des neutralisierten Destillates mit Quecksilberchlorid trat geringe Ausscheidung von Chlorür ein, es war also etwas Ameisensäure zugegen.

Zur Bestimmung der Ameisensäure wurden 200 ccm Destillat mit Natron neutralisiert und mit etwa 5 g Quecksilberchlorür vier Stunden auf dem Wasserbade erhitzt; das gefällte Chlorür wog 1,5265 g, entsprechend 0,1490 g Ameisensäure. Dies würde einem Gehalt des Graukalkes von 0,12 % Calciumformiat entsprechen.

Zur weiteren Untersuchung des Destillates wurde die von Fresenius empfohlene Methode Luck eingeschlagen, unter Berücksichtigung der abgeänderten Löslichkeitsverhältnisse der fettsauren Bariumsalze und der im I. Teil angeführten Erweiterungen.

200 ccm Destillat, entsprechend 175 g Graukalk, wurden wie oben (Seite 24) in die Bariumsalze übergeführt und nach dem Eindampfen im Vakuum mit 20 ccm Alkohol (sp. G. 0,804) gründlich ausgezogen. Die dabei in Lösung gehenden Bariumsalze entsprachen 0,0836 g Bariumsulfat. Es war anzunehmen, dass der Alkohol sich mit Formiat und Acetat, sowie mit Propionat und Butyrat gesättigt hatte, die in Summa 0,0578 g Bariumsulfat entsprachen. Das Plus an gelöstem Barium rührte ohne Frage von leicht löslichen fettsauren Bariumsalzen (I, Seite 16 ff.) her, doch war eine Untersuchung derselben bei ihrer geringen Menge nicht möglich. Die ungelösten Bariumsalze wurden darauf wie oben, diesmal jedoch ohne den hier unnötigen Zusatz von reinem Acetat, auf ihren Gehalt an Propionsäure und Buttersäure geprüft; derselbe betrug danach für Propionsäure 0,0915 g, für Buttersäure 0,8220 g. Unter Berücksichtigung der geringen beim ersten Alkoholauszug in Lösung gegangenen Mengen berechnet sich

daraus ein Gehalt des Graukalkes von 0,10 % Calciumpropionat (bei einer zweiten Bestimmung von 0,11 %) und 0,83 % Calciumbutyrat (bei einer zweiten Bestimmung 0,81 %). Für reines Calciumacetat verblieben im Mittel 80,27 %.

Das vom Alkohol nicht gelöste Bariumsalz musste ausser Acetat den grössten Teil des Formiats enthalten; in ihm konnte bei der Abwesenheit höherer Homologen der Ameisensäuregehalt nochmals mit Hülfe der Methode Klein (I, Seite 5 und 30) ermittelt werden. Es berechnete sich unter Berücksichtigung der bekannten, in Lösung gegangenen Menge ein Gehalt des Graukalks von 0,13 % Calciumformiat.

Zur Untersuchung der höher siedenden Fettsäuren wurde darauf ein aus derselben Fabrik bezogener Destillationsrückstand der erstmaligen Rektification der rohen Essigsäure verwandt. Derselbe hatte bei 15° ein specifisches Gewicht von 1,050; er fing beim Erwärmen an der Luft bald Feuer, was auf einen beträchtlichen Gehalt an concentrierten höhern Fettsäuren deutete, und verbrannte alsdann vollständig bis auf einen kohligen Anflug. Derselbe hinterliess nach dem Verglimmen der kohligen Substanz etwas Ätzkalk, sowie etwas Kupferoxyd (aus den Kupferapparaten stammend).

Die Flüssigkeit siedete zunächst konstant bei 118°, dem Siedepunkt der Essigsäure, bis reichlich die Hälfte abdestilliert war. Dann trat allmähliges Steigen des Siedepunktes ein, wobei das Destillat über 200° gelbe Färbung annahm; dieselbe rührte, wie die Prüfung ergab, von phenolartigen Körpern her. Über 250° trat Zersetzung der wenigen, noch nicht abdestillierten Flüssigkeitströpfchen ein.

Aus $1\frac{1}{2}$ Liter wurde darauf durch mehrmaliges Fraktionieren der grösste Teil der Essigsäure entfernt, der Rest mit Baryt neutralisiert und zur Zersetzung etwa entstandener Bariumverbindungen von Phenolkörpern Kohlensäure eingeleitet; die letzteren wurden dann mit Äther ausgezogen und später nach Abdestillieren desselben untersucht (Seite 41). Die Bariumsalze wurden im Vakuum eingedampft und mit 50 ccm Alkohol (sp. G. 0,804) ausgezogen, die in Lösung gegangenen Salze, nach Entfernung des Äthers, mit der zur Zersetzung nötigen Menge starker Schwefelsäure unter Ver-

wendung des Vakuums abdestilliert. Die concentrierten Fettsäuren wurden mit festem Chlorcalcium möglichst von Feuchtigkeit befreit, vom Chlorcalcium abdestilliert und nunmehr der fraktionierten Destillation unterworfen. Zunächst gingen Spuren von Propion- und Buttersäure über (die als Bariumsalze in Lösung gegangen waren), alsdann trat schnelles Steigen des Siedepunktes ein, bis zwischen 170 und 180° merkliches Constantbleiben beobachtet wurde; es folgte wieder schnelles Steigen bis 200°, während oberhalb dieser Temperatur der Siedepunkt zunächst allmählig stieg. Durch wiederholtes Fraktionieren gelang es jedoch, die Säuren in mehrere Fraktionen von annähernd constantem Siedepunkt zu trennen, wie folgende Übersicht veranschaulicht:

1) 173—178°: 18,4 ccm (Isovalerians. Sdp. 175°. Isocrotons. Sdp. 172°)
2) 200—207°: 14,4 ccm (Caprons. Sdp. 205°. Tiglinsäure Sdp. 198°)
3) 220—225°: 11,7 ccm (Heptylsäure Sdp. 224°)
4) 233—238°: 10,3 ccm (Caprylsäure Sdp. 236°)
5) Etwa 250°: 6,0 ccm (Nonylsäure Sdp. 254°).

Wie ersichtlich, stimmten die Siedepunkte der einzelnen Fraktionen annähernd mit denen einiger Fettsäuren überein und liessen auf deren Anwesenheit schliessen, während wiederum andere Fettsäuren, beispielsweise Normalvaleriansäure, in nachweisbarer Menge nicht zugegen sein konnten. Die Abwesenheit von Isobuttersäure ergab sich daraus, dass der Vorlauf kein in absolutem Alkohol leicht lösliches Bariumsalz bildete.

Bevor zur genauern Prüfung der einzelnen Fraktionen geschritten wurde, wurde der ursprüngliche Rektificationsrückstand, wie folgt, auf ungesättigte Säuren geprüft: Aus einem Liter wurden nach Entfernung der meisten Essigsäure drei Fraktionen dargestellt:

1) 130—150° (Acrylsäure Sdp. 140°)
2) 150—190° (Crotonsäuren Sdpe. $\left\{\begin{matrix}182^0\\172^0\\160^0\end{matrix}\right.$ Angelicasäure Sdp. 185°)
3) 190—200° (Tiglinsäure Sdp. 198°).

Die einzelnen Fraktionen wurden darauf mit Bleioxyd neutralisiert, die Bleisalze im Vakuum zur Trocken verdampft und gründlich mit Äther behandelt. Es ging in allen drei

Fällen keine Spur von Blei in Lösung, was bei Anwesenheit ungesättigter Säuren der Fall gewesen wäre.

Es wurden darauf aus den einzelnen Fraktionen die Silbersalze dargestellt und deren Silbergehalt ermittelt, derselbe stimmte annähernd mit dem für die in Betracht kommenden Fettsäuren berechneten überein.

Weiter wurde in einer geeigneten Menge der vom Alkohol nicht gelösten Bariumsalze auf bekanntem Wege der Gehalt an Buttersäure festgestellt; danach enthielten 15 ccm Rektificationsrückstand 0,5106 g Buttersäure. Nun hatten 100 g des untersuchten Graukalkes 0,3377 g Buttersäure enthalten. Da anzunehmen war, dass die Verunreinigungen des Graukalks zur weitaus grössten Menge in dem Rektificationsrückstand verblieben waren, entsprachen demnach 9,92 ccm desselben 100 g Graukalk. Aus dem Volumen der einzelnen Fraktionen, die die hochsiedenden Säuren des Rektificationsrücktandes enthielten, konnte nunmehr der Gehalt des Graukalkes an jenen Säuren mit einer für die Praxis genügenden Genauigkeit ermittelt werden. Derselbe entsprach, wenn das specifische Gewicht der Säuren als 0,9 angenommen wird,

0,13 % Calciumvalerianat
0,10 % „ capronat
0,08 % „ heptylat
0,07 % „ caprylat
0,04 % „ nonylat.

Einen Gehalt des Graukalkes an phenolartigen Körpern ergab bereits die Untersuchung des Rektificationsrückstandes; um diese Stoffe aus grössern Mengen Graukalk zu isolieren, wurde folgender Weg eingeschlagen:

Eine gesättigte, 200 g Graukalk enthaltende Lösung wurde eingedampft, bis sich der grösste Teil des Acetates ausschied; die Mutterlauge wurde mit Tierkohle entfärbt und tropfenweise mit Salzsäure versetzt, bis in der Wärme eben Geruch nach Fettsäure auftrat; es war anzunehmen, dass die Mineralsäure die salzartigen Verbindungen der Phenolkörper vor den beständigeren fettsauren Salzen zersetzte. Sodann wurde mit Äther gründlich durchgeschüttelt. Beim Verdunsten des Äthers verblieben 0,461 g einer zähen, gelben Flüssigkeit; mit Chloro-

form und Schwefelkohlenstoff liessen sich aus der mit Äther extrahierten Lösung keine weitere Körper ausziehen. Ein Fraktionieren der gelben Flüssigkeit ergab, dass der Siedepunkt allmählig von 200 bis 205° stieg, doch ging die weitaus grösste Menge zwischen 200 und 205° über.

Es wurde darauf der aus 700 g Graukalk erhaltene Destillationsrückstand (Seite 36) auf Phenolkörper untersucht, da nicht ausgeschlossen war, dass dieselben bei ihrem hohen Siedepunkte sich teilweise dort finden würden. Der Rückstand wurde mit Tierkohle entfärbt und mit Äther gründlich extrahiert. Es wurde 1 g einer Flüssigkeit erhalten, die in Aussehen und Geruch der vorher erhaltenen sehr ähnlich war, doch war diesmal die Menge der über 210° siedenden Fraktion relativ etwas bedeutender.

Grössere Mengen der Phenolkörper wurden aus dem Rektificationsrückstande erhalten (Seite 38), und zwar aus 1½ Liter 13,2056 g. Dieselben konnten bereits durch zweimaliges Fraktionieren soweit getrennt werden, dass 10,84 g zwischen 200 und 205° übergingen, die übrigen 2,35 g zwischen 210 und 220°; unter 200° und über 220° gingen nur unwägbare Mengen über. Dem Siedepunkte nach zu schliessen, handelte es sich nur um wenige, und zwar einfach zusammengesetzte Körper, während meist das Vorhandensein zahlreicher, sehr complicierter Verbindungen angenommen wird.

Der Siedepunkt liess zunächst die Gegenwart von Kreosol (Sdp. 220°) und Guajacol (Sdp. 200°) vermuten, zumal dieselben im Holzessig vorkommen. Verschiedene Specialreaktionen auf diese Körper ergaben, dass dieselben in bedeutender Menge nicht zugegen sein konnten, anscheinend jedoch in Spuren, die dem Graukalk wohl mechanisch anhafteten. Sehr wahrscheinlich besteht die Hauptmenge der Phenolkörper daher aus Kresolen, hauptsächlich m. Kresol (Sdp. 201°) nächstdem aus den nächst höhern Homologen (Xylenol Sdp. 211°), die auch im Holzteer vorkommen.

Die gelbe Flüssigkeit zeigte eine Anzahl Farbenreaktionen; auf Zusatz von Alkali trat intensive Rotfärbung ein. Eisenchlorid färbte schmutzig grün, doch trat bei den niedrig siedenden Anteilen bei grosser Verdünnung deutliche Violett-

färbung ein, was wohl auf eine Spur Phenol deutet. Es sei erwähnt, dass durch Einwirkung von Salpetersäure einige weisse Krystalle erhalten wurden, die saure Reaktion zeigten, sowie einen Schmelzpunkt von 183°, was auf Phtalsäure deutet; jedoch schlugen spätere Versuche, den Körper in grösserer Menge zu erhalten, völlig fehl.

Aus den oben gegebenen Zahlen berechnet sich ein Gehalt des Graukalkes an Phenolkörpern von 0,23 %, von denen 0,087 % bei der Destillation mit Mineralsäure übergingen, während 0,143 % im Rückstand verblieben.

Der rohe Holzessig enthält bis zu 10 % suspendierte und gelöste empyreumatische Stoffe, häufig mit dem Collektivnamen „Brandharze" bezeichnet. Bei Darstellung des Graukalkes wird ein Teil dieser Stoffe von der Kalkmilch zurückgehalten. Die vorliegende Substanz enthielt nach der frühern Bestimmung nur 0,65 % in Wasser unlöslicher kohliger Stoffe, dagegen war die wässrige Lösung (1 : 10) tiefbraun und zeigte intensiven Geruch nach Empyreuma, was auf einen bedeutenden Gehalt hieran schliessen liess. Die dunkle Lösung liess sich durch Schütteln mit Magnesiumhydroxyd, Gyps, Bariumsulfat u. s. w. und nachheriges Filtrieren erheblich aufhellen, besonders wenn jene Niederschläge in der Lösung selbst erzeugt wurden; doch waren Farbe und Geruch völlig nur durch Behandeln mit Tierkohle zu entfernen. Diese war mit Salzsäure völlig ausgezogen, ausgewaschen und wurde vorm Gebrauch jedesmal ausgeglüht, weil sie alsdann besser entfärbte. — Die entfärbten Lösungen fanden bei der Analyse häufig Verwendung; um daher zu entscheiden, ob die Blutkohle gleichzeitig auch Kalksalze zurückhielt, wurden in der ursprünglichen wie in der zum Entfärben benutzten Kohle genaue Aschebestimmungen gemacht. Es wurden bei 60° gleichlange getrocknete Mengen beider bei Luftzutritt unter häufigem Zusatz von etwas festem Ammonnitrat geglüht, bis eine fast weisse Asche zurückblieb. Die ursprüngliche Kohle ergab einen Aschegehalt von 12,361 %, solche, die 100 g Graukalk entfärbt hatte, einen Aschegehalt von 11,752 %; beide erwiesen sich als völlig kalkfrei. Ihre Gewichtsdifferenz liess daher auf das Gewicht der absorbierten Empyreumastoffe

schliessen, das in diesem Fall 1,81 % entsprach. Durch direkte Gewichtszunahme von 35 g Tierkohle, die zum völligen Entfärben von 100 g Graukalk erforderlich waren, wurde ein Gehalt von 0,90 % ermittelt. Die verwandte Tierkohle wurde durch Ausglühen regeneriert, wobei sich das Entweichen der absorbierten Stoffe durch stark empyreumatischen Geruch bemerkbar machte, der zugleich an den verbrennender stickstoffhaltiger Substanzen erinnerte. Die absorbierten Stoffe wurden der Kohle durch Digerieren mit Äther zu entziehen versucht: dieser blieb wasserhell und hinterliess beim Verdampfen nur einen hauchförmigen Anflug von empyreumatischem Geruch. Benzol und Schwefelkohlenstoff verhielten sich ebenso, dagegen färbte sich mässig verdünnte Natronlauge beim Digerieren mit der Kohle bald braun. Die abfiltrierte, concentrierte Lösung schied beim Ansäuern mit Schwefelsäure reichlich dunkle Flocken aus, die sich nach dem Abfiltrieren und Auswaschen geruchlos erwiesen.

Eine Zusammenstellung aller bisher bestimmten Bestandteile des Graukalkes ergiebt folgendes Resultat (Mittelwerte):

1) Trockenverlust bis 105°:	3,11 %	
2) In Wasser Unlösliches: (Kohlens. Kalk, Glührückst., Kohle)	0,86 %	
3) Gyps, löslich:	0,38 %	
4) Ameisensaurer Kalk:	0,12 %	(mit 0,16 % CaO)
5) Essigsaurer Kalk:	80,27 %	(mit 28,35 % „)
6) Propionsaurer Kalk:	0,11 %	(mit 0,033 % „)
7) Buttersaurer Kalk:	0,82 %	(mit 0,214 % „)
8) Valeriansaurer Kalk:	0,13 %	(mit 0,029 % „)
9) Capronsaurer Kalk:	0,10 %	(mit 0,021 % „)
10) Heptylsaurer Kalk:	0,08 %	(mit 0,015 % „)
11) Caprylsaurer Kalk:	0,07 %	(mit 0,013 % „)
12) Nonylsaurer Kalk:	0,04 %	(mit 0,006 % „)
13) Kalk, an and. org. Körper gebunden:	2,30 %	
14) Phenolkörper insgesamt:	0,23 %	
15) Empyreuma, durch Tierkohle absorbierbar:	1,85 %	
Summa:	90,47 %	

Ausser den bisher untersuchten Körpern enthält der Graukalk, wie ersichtlich, noch etwa 10 % weitere Stoffe, über deren Natur bisher wenig bekannt ist. Gewöhnlich wird an-

genommen, dass sie aus an Kalk gebundenen Empyreumastoffen beständen, auch erscheint ein Gehalt an Wasser, das bei 105° noch nicht entweicht, nicht ausgeschlossen. Einen wichtigen Anhaltspunkt bietet der Umstand, dass die Graukalklösung nach obiger Analyse 31,19% Gesamtkalk enthielt, von denen nur 28,89% an Fettsäuren und Schwefelsäure gebunden waren; die übrigen 2,3% können nur in unbedeutender Menge an Phenolkörper gebunden sein, der Rest muss in anderweitiger Bindung vorhanden sein.

Die unten beschriebenen Versuche ergeben, dass die noch fehlenden Stoffe stark reducierend auf Permanganat wirken und rechtfertigen die Annahme, dass sie vorwiegend empyreumatischer Natur seien. Dass solche Stoffe wirklich zugegen sind, ergiebt der Umstand, dass die mit Tierkohle entfärbte Graukalklösung beim Stehen an der Luft wieder geringe Braunfärbung annahm. Spätere Beobachtungen bei der Destillation von Graukalk mit Mineralsäure unter Zuhülfenahme des Vakuums ergaben jedoch, dass jene Stoffe zum Teil aus höher siedenden Fettsäuren sowie aus Spuren Essigsäure bestehen, die selbst bei achtstündigem Destillieren unter Atmosphärendruck noch nicht übergetrieben sind. Diese wirken gleichfalls reducierend auf Permanganat. Die Menge dieser bei der Destillation nach Fresenius nicht mit übergehenden Säuren ist so beträchtlich, dass wahrscheinlich sämtlicher Kalk, für den eine anderweitige Bindung nicht nachgewiesen ist, an sie gebunden ist.

Da für die Natur der fehlenden Stoffe zunächst vornehmlich empyreumatische Körper in Betracht kamen, so wurde der Graukalk und seine auf verschiedenem Wege durch Destillieren mit Phosphorsäure erhaltenen Destillate auf ihr Verhalten gegen Permanganat geprüft.

Für die richtige Beurteilung dieses Verhaltens war zunächst die Kenntnis der Einwirkung des Permanganats auf die hier in Betracht kommenden Fettsäuren erforderlich.

Berthelot (A. d. Ch. u. Ph. 1868, Seite 181) hat gefunden, dass Essigsäure und Natriumacetat auf Permanganat kaum in der Kälte, ganz allmählig in der Wärme einwirken, während freie Ameisensäure ziemlich rasch, noch schneller in

alkalischer Lösung oxydiert wird. Er stellte ferner fest, dass die Oxydation der freien Buttersäure durch Permanganat in der Kälte langsam, dagegen in alkalischer Lösung bei 100° rascher erfolgt. Eigene Versuche bestätigten die grosse Beständigkeit der Essigsäure gegen Permanganat, erheblich rascher wurde Propionsäure und noch schneller die Buttersäure oxydiert, namentlich in heisser alkalischer Lösung.

Bei starkem Überschuss von Ätzkali entsteht aus der Buttersäure neben beträchtlichen Mengen von kohlensaurem und oxalsaurem Kali essigsaures und propionsaures, sowie eine kleine Menge bernsteinsaures Salz. Ist aber nur wenig freies Alkali zugegen und wird nach genügender Einwirkung des Permanganats mit Schwefelsäure stark angesäuert, erhitzt und weiteres Permanganat zugesetzt, so werden die genannten Säuren, ausser der Essigsäure, jedenfalls weiter oxydiert, gleichwie beim Erhitzen mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure nur Essigsäure, Kohlensäure und Wasser gebildet werden (A. d. Ch. u. Ph. 148, Seite 160).

Die Anwesenheit der Essigsäurehomologen erschwert demgemäss die Beurteilung der Einwirkung des Permanganats auf die Empyreumastoffe im Graukalk. Wurden aber gleiche Bedingungen bezüglich der Verbrauchsmengen, Verdünnung, Alkalidität, Dauer der Erwärmung u. s. w. innegehalten, so liessen sich immerhin recht beachtenswerte Ergebnisse erzielen. Um die Einwirkung des Permanganats auf den vorliegenden Graukalk und seine Destillate zu untersuchen, wurde je ein Gramm desselben, oder die entsprechende Menge der unten bezeichneten Lösungen, mit Wasser auf 50 ccm gebracht, mit Soda schwach alkalisch gemacht und mit einer zur Oxydation der oxydierbaren Bestandteile mehr als ausreichenden Menge $\frac{n}{2}$ Permanganat (3 bis 8 ccm je nach dem Gehalt an Empyreuma) fünf Minuten lang auf 100° erhitzt. Hierauf wurde eine entsprechende Menge $\frac{n}{2}$ Oxalsäure zugesetzt, mit Schwefelsäure stark angesäuert, wieder bis zum Farbloswerden der Flüssigkeit erwärmt und alsdann mit $\frac{n}{2}$ Permanganat auf Rosa titriert. Während bei den reinern Lösungen der Endpunkt gut zu treffen war, trat bei den un-

reinern auch bei Zusatz von viel Schwefelsäure zunächst schwache Braunfärbung ein, die dann als Endpunkt angesehen wurde.

Man kann annehmen, dass bei diesem Verfahren die vorhandene Ameisensäure und sehr wahrscheinlich auch die höhern Homologen der Essigsäure völlig oxydiert werden. Auch für den weitaus grössten Teil der verschiedenen Empyreumastoffe wird die Oxydation jedenfalls eine vollständige sein. Die Oxydation der Ameisensäure erfolgt bei dem beschriebenen Verfahren nach der Gleichung:

$$5\ HCOOH + 2\ KMnO_4 = K_2O + 2\ MnO + 5\ CO_2 + 5\ H_2O.$$

Für die Oxydation der Buttersäure nach dem gleichen Verfahren ist folgender Vorgang wahrscheinlich:

$$5\ C_3H_7COOH + 12\ KMnO_4 = 6\ K_2O + 12\ MnO + 10\ CO_2 + 10\ H_2O + 5\ CH_3COOH.$$

Demgemäss erfordern 100 Teile Ameisensäure 137,4 Teile Permanganat und 100 Teile Buttersäure 430,9 Teile Permanganat.

Der vorliegende Graukalk enthielt 0,12 % ameisensauren und 0,82 % buttersauren Kalk, in 100 g entsprechend 0,085 g Ameisensäure und 0,673 g Buttersäure, welche 0,117 + 2,904 = 3,021 g Permanganat zur Oxydation erfordern; für 1 g Graukalk berechnen sich mithin 0,030 g Permanganat.

Unter Berücksichtigung der übrigen oxydierbaren Säuren scheint es empfehlenswert, für ein Gramm Graukalk mindestens 0,04 g = 0,253 ccm $\frac{n}{2}$ Permanganat für Fettsäuren in Rechnung zu setzen.

Nach dem angegebenen Verfahren wurden nun untersucht: I. Der Graukalk in Substanz, das heisst mit der unlöslichen Kohle, II. die wässerige Lösung desselben und III. die wässerige, durch Tierkohle entfärbte Lösung.

Sodann wurden 12,5 g Graukalk mit 60 g Phosphorsäure (sp. G. 1,2) und 20 g Wasser aus einer im Chlorcalciumbad befindlichen Retorte bis auf etwa 30 ccm abdestilliert und noch zweimal 20 g Wasser nachgegeben, bis das Destillat 200 ccm betrug. Es wurden weiter untersucht: IV a das Destillat, IV b dasselbe nach 24stündiger Behandlung mit Tierkohle und IV c der Destillationsrückstand. Der Versuch wurde

wiederholt, aber die Destillation in einem Vakuum von 450 bis 500 mm Unterdruck vorgenommen; untersucht wurden dieselben Produkte wie zuvor, bezeichnet mit Va, Vb, Vc. Endlich wurden noch 125 ccm einer mit Tierkohle entfärbten Lösung, entsprechend wiederum 125 g Graukalk, wie zuvor destilliert und das Destillat VIa, sowie der Rückstand VIb untersucht. — Bei dem Abdestillieren wurde somit nicht auf das Übergehen der letzten Spuren Säure Wert gelegt, sondern etwa analog dem Grossbetriebe verfahren.

Spalte A der nachstehenden Tabelle enthält die Anzahl der verbrauchten ccm $\frac{n}{2}$ Permanganat für die je einem Gramm äquivalente Menge der einzelnen Flüssigkeiten, B den nach Abzug von 0,253 ccm für Säuren verbleibenden Rest für die Empyreumastoffe; beim Destillations r ü c k s t a n d ist jener Abzug n i c h t vorgenommen. Die Spalten C und D zeigen die daraus berechneten Mengen verbrauchten Sauerstoffs an, die in den Spalten E und F in Procenten ausgedrückt sind.

		A.	B.	C.	D.	E.	F.
	Untersuchte Substanz	Verbr. ccm $\frac{n}{2}$ Permang.		Verbr. Sauerstoff		Ausgedrückt in Procent	
		Total	f. Empyreuma	Total	f. Empyreuma	Total	f. Empyreuma
I.	Graukalk, direkt	8,800	8,547	0,0352	0,0340	3,52	3,40
II.	„ in Lösung	7,500	7,247	0,0300	0,0290	3,00	2,90
III.	„ in entfrbt. L.	4,500	4,247	0,0180	0,0170	1,80	1,70
IVa.	Destillat, direkt	3,000	2,747	0,0120	0,0110	1,20	1,10
IVb.	„ mit Kohle beh.	1,100	0,847	0,0044	0,0034	0,44	0,34
IVc.	Destillationsrückstd.	5,000	5,000	0,0200	0,0200	2,00	2,00
Va.	Destillat, direkt	2,800	2,547	0,0112	0,0102	1,12	1,02
Vb.	„ mit Kohle beh.	1,000	0,747	0,0040	0,0030	0,40	0,30
Vc.	Destillationsrückstd.	5,500	5,000	0,0220	0,0220	2,20	2,20
VIa.	Destillat, direkt	2,400	2,047	0,0096	0,0086	0,96	0,86
VIb.	Destillationsrückstd.	2,200	2,200	0,0088	0,0088	0,88	0,88

Die nähere Betrachtung der Tabelle ergiebt: Der hohe Permanganatverbrauch des Graukalkes zeigt einen erheblichen Gehalt an oxydierbaren Fremdstoffen an. Von diesen lässt sich etwa die Hälfte durch Tierkohle entfernen (vgl. I : III), der Rest verbleibt in der entfärbten Lösung III. Der erhebliche Permanganatverbrauch derselben ist nur in unbedeutender Menge durch oxydierbare Fettsäuren bedingt, soweit dieselben bei der Destillation nach Fresenius mit übergehen. Es ist demnach die Anwesenheit einer grössern Menge anderweitiger oxydabler Substanzen anzunehmen, wofür, wie erwähnt, Empyreumastoffe in Betracht kommen, sowie Fettsäuren, welche bei der Destillation nach Fresenius nicht übergehen; dieselben erklären den Fehlbetrag der bisherigen Analyse an 100 %.

Bei der etwa dem Grossbetriebe analog verlaufenden Destillation von Graukalk mit Mineralsäure bleiben die oxydablen Verunreinigungen zum grössern Teil im Rückstand (vgl. IVa mit IVc und Va mit Vc). Durch Behandeln mit Tierkohle lässt sich auch aus den Destillaten der grössere Teil der oxydierbaren Körper entfernen (IVa u. Va : IVb u. Vb). Bei der Destillation im Vakuum bei 450—500 mm Unterdruck bleibt ein etwas grösserer Teil jener Verunreinigungen im Rückstand, als bei Destillation unter gewöhnlichem Druck.

2. Versuche, die Bestimmung der Essigsäure im Graukalk zu vereinfachen.

Der Handelswert des Graukalks hängt ab von seinem Gehalt an Essigsäure, daher ist ihre Bestimmung für die Praxis von grösster Wichtigkeit. Dieselbe wird ausserordentlich erschwert durch die Nebenbestandteile des Graukalkes.

Dies gilt in erster Linie von den homologen Fettsäuren. Der Verlauf der Untersuchung hat gezeigt, dass bei der Methode von Fresenius nicht unbeträchtliche Mengen derselben mit ins Destillat gehen. Ihre jedesmalige Bestimmung wäre für Betriebsanalysen nicht möglich, daher wird für sie meist eine Correktion angebracht.

Den gleichen Übelstand hat die Methode des „Vereins für chemische Industrie“ (Z. anal. Ch. 1900, Seite 20). Wohl um

Nachtrag.

Während des Drucks vorliegender Arbeit wurde noch festgestellt, dass die fehlenden 10 Procent des Graukalks vorwiegend aus Wasser bestehen, das erst bei Temperaturen über 100° entweicht.

von einem etwaigen mechanischen Übergehen von Mineralsäure unabhängig zu sein, verwendet derselbe statt Phosphorsäure zur Destillation Salzsäure und bestimmt im Destillat neben der Gesamtacidität die übergegangene Salzsäure.

Bei den weiter genannten Methoden erwies sich ausserdem der Gehalt des Graukalkes an anderweitigen Verunreinigungen störend. Wie Versuche ergaben, lassen dieselben nur einen Schluss auf den Kalkgehalt des Graukalkes zu; auch bei Anbringung einer Correktion lassen sich von ihnen nur sehr ungenaue Resultate erwarten, da die Menge des nicht an Essigsäure gebundenen Kalkes häufigen und beträchtlichen Schwankungen unterworfen sein wird.

Hierhin gehört ausser andern massanalytischen Methoden zur Bestimmung des Kalkes ein in Amerika ziemlich verbreitetes Verfahren (Fresenius, Quantitative Analyse). Danach wird eine gewogene Menge Substanz in Wasser gelöst, vom Rückstand abfiltriert und in einer Platinschale verdampft. Der Trockenrückstand wird vorsichtig geglüht, bis aller Kalk in Karbonat übergeführt ist; dieses wird titrimetrisch bestimmt.

Fresenius (Quantitative Analyse) schlägt vor, die Substanz mit einer überschüssigeu, bekannten Menge Oxalsäure zu versetzen, das gefällte Oxalat abzufiltrieren und im Filtrat die überschüssige Oxalsäure zu bestimmen.

Ähnlich ist die Bestimmung der zur Zersetzung nötigen Phosphorsäure. Man verdampft die Substanz mit einer bekannten Menge überschüssiger Phosphorsäure zur Trockne, wiederholt das Eindampfen unter Zusatz von Wasser, bis alle Essigsäure sich verflüchtigt hat, und bestimmt den Überschuss an Phosphorsäure.

Eine massanalytische Methode zur Bestimmung der Essigsäure in Acetaten ist von Sonnenschein (Chem. Z. 1887, Seite 591) angegeben. Danach werden dieselben mit Normal-Salzsäure oder -Schwefelsäure titriert, unter Verwendung von Methylanilinorange als Indikator; der Farbenumschlag in Rot tritt erst ein bei Anwesenheit von freier Mineralsäure. Ein Versuch ergab, dass reine freie Essigsäure sofort Umschlag bewirkte, nicht jedoch bei Anwesenheit von essigsaurem Salz. Erklären lässt sich diese Erscheinung mit Hülfe der Jonentheorie oder mit der Bildung saurer Salze, die nur

schwachen Säurecharakter besitzen. Zur Prüfung der Methode wurden Titrationen mit gewogenen Mengen Natriumacetat vorgenommen, wobei sich ergab, dass Methylorange nur einen ganz allmähligen Umschlag von Gelb in Rot giebt. Zahlreiche Versuche lehrten, dass die Titration dann als beendigt anzusehen ist, wenn der erste einfallende Säuretropfen keine von der Umgebung merklich verschiedene Färbung mehr hervorruft. Trotzdem zeigten die Resultate Schwankungen innerhalb 0,4 %, die sich auch durch Verwendung grösserer Substanzmengen nicht merklich einschränken liessen.

Titrationen mit dem Graukalk in entfärbter Lösung ergaben Werte, die im Mittel einen Gehalt von etwa 82 % Calciumacetat entsprachen. Die Resultate fielen also höher aus als nach Fresenius, was darin seinen Grund hat, dass die an Kalk gebundenen Verunreinigungen ebenfalls zersetzt werden und daher Mineralsäure verbrauchen.

Nach diesen Ausführungen ist erklärlich, dass die Methode von Fresenius in der Praxis fast ausschliesslich angewandt wird; sie hat den Übelstand, dass sie sehr viel Zeit erfordert. Die weitern Versuche waren darauf gerichtet, die Destillationsdauer abzukürzen, zunächst durch Innehalten der für das Übergehen der Säure günstigsten Bedingungen. Es wurden je 3 g Calciumacetat, das kein Empyreuma enthielt, mit 50 g Wasser und 50 ccm Phosphorsäure (sp. G. 1,2) unter Einleiten von Dampf abdestilliert; bei Versuch I wurde der Retorteninhalt constant gehalten, bei II stark eingeengt. Bei zwei weitern Versuchen wurde die Substanz nur mit der zum Lösen eben nötigen Menge Wasser (etwa 15 ccm) und 50 ccm Phosphorsäure versetzt und bei III unter Constanthalten, bei IV unter Einengen des Retorteninhalts destilliert. Die Destillate, die während einer Stunde übergingen, wurden gesondert aufgefangen und einzeln titriert.

	Verbrauch der Fraktionen an $\frac{n}{1}$ NaOH							Gesamtverbrauch	% Calciumacetat
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7. Std.		
I.	13,2	11,6	6,65	2,82	1,30	0,05	0,02	35,70	94,01
II.	29,3	5,2	0,9	0,15	0,10	0,08	0,03	35,76	94,17
III.	31,5	3,1	1,0	0,07	0,04	0,01	0,01	35,73	94,09
IV.	32,9	2,4	0,2	0,15	0,08	0,04	0,01	35,78	94,23

Wie ersichtlich, geht die Hauptmenge der Säure bedeutend leichter über, wenn die destillierende Flüssigkeit möglichst concentriert gehalten wird. Dies scheint auch der Grund zu sein für die bei Untersuchung des Graukalks gemachte Beobachtung, dass die Resultate gewöhnlich etwas höher ausfielen, wenn unter sonst gleichen Destillationsbedingungen der Retorteninhalt concentriert gehalten wurde. Über diese Schwankungen der Resultate wird in der Praxis vielfach Klage geführt; sie liessen sich durch Einhalten möglichst gleicher Destillationsbedingungen sehr einschränken. Die Tabelle ergiebt weiter, dass in jedem Falle die letzten Säuremengen nur äusserst langsam übergehen.

Die Destillation wurde nun in analoger Weise mit je 3 g Graukalk vorgenommen, bei I unter Constanthalten, bei II unter Einengen des Retorteninhalts. Hier gehen organische Verunreinigungen mit über, und zwar bei II mehr als bei I. Da nicht ausgeschlossen war, dass dieselben zum Teil saure Eigenschaften besitzen und daher die Resultate beeinträchtigen könnten, wurde ein Versuch III mit vorher entfärbtem Graukalk ausgeführt. Die Destillate wurden jedesmal mit Permanganat im Überschuss zwei Minuten gekocht und durch Rücktitrieren des Überschusses der Permanganatverbrauch festgestellt. Die Menge der in einer Stunde übergehenden Verunreinigungen nahm gegen Schluss der Destillation nur unwesentlich ab; das Übergehen der Essigsäure verlief analog wie beim reinen Acetat.

	Gesamtverbrauch an $\frac{n}{1}$ Lauge	Gesamtverbrauch an $\frac{n}{10}$ Permang.	Procent Calciumacetat
I.	30,77	170	81,02
II.	30,83	208	81,18
III.	30,80	146	81,11

Hiernach scheint der verschiedene Gehalt an Empyreuma im Destillat die Resultate nicht wesentlich zu beeinträchtigen.

Die Destillationsdauer wurde weiter dadurch zu kürzen gesucht, dass die destillierende Flüssigkeit völlig abdestilliert wurde; dies geschah durch Erhitzen im Ölbad in einem beiderseits offenen, zweckmässig gebogenen Kugelrohr. Die Dämpfe

wurden abgesaugt und in einer gekühlten Vorlage, die eine bekannte Menge überschüssiger $\frac{2n}{1}$ Natronlauge enthielt, aufgefangen. Der verwandte Graukalk wurde in wenig Wasser gelöst und diesmal mit sehr concentrierter Phosphorsäure (1 : 2) destilliert. Das völlige Übergehen der Säure wurde durch einmaliges Abdestillieren des Kugelinhalts nicht erreicht und erforderte fast die gleiche Zeit als bei den früheren Destillationen.

Es lag nahe, zu untersuchen, ob durch gleichzeitiges Evakuieren des Apparates die Destillation beschleunigt werden könne. Der vorstehend beschriebene Apparat war hierfür nicht praktisch; besser erwies sich die Verwendung eines Fraktionierkölbchens oder einer kleinen Retorte mit gebogenem Hals. Während der Destillation wurde ein ganz schwacher Luftstrom durch den Apparat gesaugt. Dieser gelangte in die Retorte durch ein Glasrohr, das am einen Ende durch einen Gummischlauch und regulierbaren Quetschhahn abgeschlossen war und am andern Ende in eine nicht zu enge Capillare auslief, die in die destillierende Flüssigkeit tauchte; die durchstreichenden Luftbläschen ermöglichten ein äusserst gleichmässiges Destillieren. Die verwandte Substanz wurde in wenig Wasser gelöst und mit dem Dreifachen der nötigen Phosphorsäure (1 : 2) bei 115° C. und 500 mm Unterdruck abdestilliert; dies war nach $^3/_4$ Stunden erreicht. Die Temperatur wurde darauf bis 125° gesteigert, wobei alle Säure überging. Das erhaltene Resultat fiel aber beträchtlich höher aus als nach Fresenius, es entsprach einem Gehalt von etwa 86% Calciumacetat. Mehrere in gleicher Weise ausgeführte Destillationen führten zu annähernd demselben Wert. Sämtliche Destillate erwiesen sich als völlig frei von Phosphorsäure. — Da bei lebhafter Destillation bisweilen etwas Säure durch die erste Vorlage strich, wurde noch eine zweite vorgeschaltet. An Empyreumastoffen ging bei diesen Destillationen infolge der viel geringern Destillationsdauer beträchtlich weniger über; die Destillate verbrauchten bei Verwendung von 3 g Graukalk im Mittel insgesamt 90 ccm $\frac{n}{10}$ Permanganat.

Bei Verwendung von reinem essigsaurem Salz ergab sich, dass nach Methode Fresenius die gleichen Werte erhalten

wurden als beim Destillieren im Vakuum, vorausgesetzt, dass im ersten Falle mindestens neun Stunden destilliert wurde. Somit war anzunehmen, dass beim Graukalk beim Destillieren im Vakuum saure Körper übergingen, die bei gewöhnlichem Druck im Rückstand verblieben.

Um dies genauer zu prüfen, wurde ein nach Fresenius nach neunstündigem Erhitzen von 9 g Graukalk erhaltener Destillationsrückstand im Vakuum, wie beschrieben, destilliert; es gingen in der That sauer reagierende Stoffe über. Um deren Natur zu erforschen, wurde der Inhalt der Vorlage mit Mineralsäure versetzt und mit Äther ausgeschüttelt, dieser abgehebert und verdampft. Es hinterblieben einige Tropfen einer Flüssigkeit, die den charakteristischen Geruch der höhern Fettsäuren zeigte. Bei längerem Erwärmen verschwand derselbe; das noch verbleibende Flüssigkeitströpfchen bräunte sich bald, es erinnerte im Geruch an die früher erwähnten phenolartigen Körper.

Dass beim Destillieren nach Fresenius höher siedende Säuren im Rückstand verbleiben, scheint zunächst mit der Beobachtung im Widerspruch zu stehen, dass beim Destillieren eines wässrigen Gemenges von Fettsäuren (soweit bekannt, bis zur Capronsäure) jedesmal die höher siedende Säure zuerst übergeht, infolge der mit steigendem Siedepunkte abnehmenden Löslichkeit in Wasser. Beim Destillieren des Graukalkes werden sich jedoch bei dem grossen Überschuss an Essigsäure die Verhältnisse anders gestalten; auch sind jene hochsiedenden Säuren nur in geringer Menge zugegen, und es ist bekannt, dass ein völliges Abdestillieren derselben ausserordentlich lange Zeit erfordert.

Die Destillation im Vakuum war in der erwähnten Form zur Bestimmung der Essigsäure nicht geeignet. Bei den folgenden Versuchen wurde das Ölbad durch ein Wasserbad ersetzt. Essigsäure siedet bei 118° unter Atmosphärendruck, bei 100°, wie ein Versuch ergab, bei 380 mm Unterdruck. Ein solcher wurde bei weitern Destillationen innegehalten; es ergab sich, dass bei einmaligem Abdestillieren des Retoreninhalts die Essigsäure noch nicht völlig übergetrieben war. Dies wurde erreicht, indem darauf etwas Wasser in die Retorte

gesaugt und nochmals abdestilliert wurde. Die erhaltenen Resultate schwankten innerhalb 0,5 % und entsprachen im Mittel einem Gehalt von 83,5 % Calciumacetat. Darauf wurde eine grosse Zahl von Destillationen unter geringerem Druck ausgeführt, die schliesslich in folgender Form zu befriedigenden Resultaten führten:

3 g Graukalk wurden in der eben nötigen Menge Wasser gelöst und mit dem Dreifachen der nötigen Phosphorsäure (1 : 2) in die Retorte gebracht. Wenn der Retorteninhalt die Temperatur des Wasserbades angenommen hatte, wurde mit der Wasserstrahlpumpe allmählig ein solcher Unterdruck erzeugt, dass eben lebhaftes Sieden eintrat. Dieser Unterdruck betrug stets sehr annähernd 250 mm und wurde während der ganzen Destillation beibehalten; geringe Schwankungen desselben waren ohne merklichen Einfluss auf das Resultat. Hierbei wurde die Verwendung eines Vakuummeters entbehrlich. Sobald der Retorteninhalt abdestilliert war, wurden etwa 10 ccm Wasser in die Retorte gesaugt, wieder abdestilliert und dies mit weitern 10 ccm wiederholt. Die Analyse war in etwa $1^1/_2$ Stunden ausführbar und ergab folgende Resultate:

Analyse No.	Verbr. an $\frac{n}{1}$ Alkali	% Calciumacetat
I	31,19	82,12
II	31,16	82,05
III	31,21	82,18
IV	31,18	82,10
V	31,15	82,03

Wie ersichtlich, sind die Schwankungen der Resultate denen nach der Methode Fresenius etwa gleich; bei Verwendung für die Praxis wäre die Correktion für höhere Fettsäuren etwas höher zu wählen.

Eine Abkürzung der Destillationsdauer wurde auch durch Einleiten von überhitztem Dampf in die destillierende Flüssigkeit versucht. Dies geschah in dem von Fresenius angegebenen Apparat, doch gelangte der Dampf vor Eintritt in die Retorte erst in einen „Überhitzer". Derselbe bestand in einem spiralförmig gewundenen Kupferrohr, das von einem Kupfermantel umgeben war und stark erhitzt wurde. Die

Resultate fielen bedeutend höher aus als nach der Methode Fresenius und waren bedeutenden Schwankungen unterworfen; sie entsprachen einem Gehalt von 82—83 % Calciumacetat. Dabei war die Destillationsdauer nicht wesentlich kürzer.

III.

Nicht unerhebliche Mengen von Essigsäure finden zu Speisezwecken Verwendung; als Speiseessige dienten früher ausschliesslich Gährungsessige, wie Spritessig, Weinessig u. s. w. Nachdem jedoch die Reinigung des rohen Holzessigs, hauptsächlich durch Einführung der Dephlegmatoren, in hohem Grade vervollkommnet ist, wird neuerdings auch vielfach gereinigter Holzessig für Speisezwecke in Handel gebracht, meist in Form von Essenzen. Da derselbe billiger herzustellen ist als Gährungsessig, würde er diesen zweifellos immermehr verdrängen, wenn nicht vielfach die Ansicht verbreitet wäre, dass diese Essigart minderwertig oder gar gesundheitsschädlich sei.

Bekanntlich lässt die Theorie die Existenz nur einer Essigsäure zu; etwaige Unterschiede zwischen Holzessig und Gährungsessig können daher nur in den beiderseitigen Verunreinigungen zu suchen sein, und thatsächlich zeigten bei spätern Versuchen beide Essigarten nach geeigneter Entfernung jener Verunreinigungen ein völlig analoges Verhalten. Ohne auf die Natur jener Stoffe näher einzugehen, ist im Folgenden untersucht, ob mit Hülfe von Permanganat eine Beurteilung und Unterscheidung der Essigsäuren des Handels möglich sei.

Der rohe Holzessig enthält an Verunreinigungen homologe Fettsäuren, Phenolkörper und Empyreumastoffe. Bei der Rektifikation werden die hochsiedenden Phenolkörper unschwer entfernt, ebenso bis auf etwaige Spuren die Homologen; ein Teil der Empyreumastoffe ist jedoch nicht zu entfernen, sofern nicht, wie dies zur Darstellung reiner Essigsäure geschieht, unter Zusatz von Permanganat abdestilliert wird. Die Gährungsessige hingegen enthalten durch das Princip der Schnellessigfabrikation bedingte Verunreinigungen in Lösung.

Nach frühern Ausführungen wirkt Permanganat in geringem Masse auf Essigsäure ein, erheblich stärker werden die Homologen angegriffen. Versuche ergaben, dass der Permanganatverbrauch der Essigsäure nicht proportional ihrer Menge, sondern mit wachsender Menge abnehmend steigt. Zur Erlangung von Vergleichungswerten war daher erforderlich, den spätern Versuchen stets die gleiche Essigsäuremenge zu Grunde zu legen, wofür die 5 ccm Eisessig oder 84 ccm $\frac{n}{1}$ Natron entsprechende Menge gewählt wurde. Es erwies sich zweckmässig, die Einwirkung des Permanganats in saurer Lösung vorzunehmen, der zu untersuchende Essig wurde daher stets mit 5 ccm concentrierter Schwefelsäure versetzt und mit Wasser zu 70 ccm verdünnt; auch hinsichtlich des Kochens wurden gleiche Versuchsbedingungen innegehalten. Als Chamäleonlösung diente eine auf Eisendraht eingestellte Lösung 1 : 1000, zum Zurücktitrieren diente eine entsprechende Oxalsäurelösung. Im Folgenden sind stets Mittelwerte mehrerer Bestimmungen angeführt.

Um festzustellen, ob ein Gehalt eines Holzessigs an homologen Fettsäuren einen merklichen Mehrverbrauch an Permanganat bedinge, wurde der Verbrauch zunächst für chemisch reine, aus Natriumacetat erhaltene Säure ermittelt, derselbe betrug

bei 5 Minuten Kochdauer: 4,0 ccm,
bei 10 „ „ 5,9 ccm.

Bei Zusatz von $^1/_4$ % Propionsäure und $^1/_4$ % Buttersäure stieg der Verbrauch

bei 5 Minuten Kochdauer auf 4,9 ccm,
bei 10 „ „ „ 6,5 ccm.

Ein erheblicher Mehrverbrauch trat mithin nicht ein.

Zur weitern Untersuchung standen dem Verfasser durch die liebenswürdige Vermittlung seines hochverehrten Lehrers eine Anzahl direkt aus grössern Fabriken bezogener Gährungsessige, sowie gereinigter Holzessige zur Verfügung. Die Untersuchung erstreckte sich zunächst auf diejenigen Proben, die keinerlei Zusatz von Couleur und geschmacksverbessernden Stoffen erhalten hatten. Das Verhalten derselben zu Permanganat veranschaulicht folgende Übersicht.

A. **Holzessige.**

Bezugsquelle	Bezeichnung	Permanganatverbrauch b. 5 Min. Kochdauer	Permanganatverbrauch b. 10 Min. Kochdauer
I. Verein f. chem. Industr.	Eisessig	4,0 ccm	5,8 ccm
II. Verein f. chem. Industr.	Essigessenz	16,6 „	24,1 „
III. G. Ottmann & Co., Hochspeyer (Rhein-Bayern)	Chemisch reine Säure f. Essig	4,0 „	5,9 „
IV. „	Essigessenz	13,8 „	20,9 „

B. **Gährungsessige;**
sogenannte Essigessenzen mit 10 % Essigsäure.

Bezugsquelle	Bezeichnung	Permanganatverbrauch b. 5 Min. Kochdauer	Permanganatverbrauch b. 10 Min. Kochdauer
I. Riemerschmid, München	Weiss. Tafelessig	120,3 ccm	168,4 ccm
II. „ „	„ „ (Halbfertig)	99,6 „	125,5 „
III. Metzger & Böhm, Nürnberg	Hochgrad. Essigsprit, naturell	235,5 „	304,8 „

Die als „Eisessig“ oder „chemisch rein“ bezeichneten Holzessige zeigten mithin denselben Verbrauch, der für reine Säure aus Natriumacetat ermittelt war; gegen ihre Benutzung zu Speisezwecken ist offenbar nicht das geringste einzuwenden. Etwas höher war der Verbrauch bei den Essenzen, derselbe war bei den einzelnen Sorten kaum unterschieden. Die Gährungsessige hingegen reducierten Permanganat in erheblicher Menge, und der Verbrauch zeigte bei den einzelnen Sorten bedeutende Differenzen.

Weiter wurden Proben der genannten Essige mit Natriumkarbonat, Hydrokarbonat, auch Ätznatron abgedampft und mit Äther ausgezogen; sodann wurde längere Zeit ein heftiger Dampfstrom durch diese Lösungen geleitet und darauf die Essigsäure nach Zusatz von Phosphorsäure abdestilliert. Bei diesem Verfahren ergaben sich einige charakteristische Erscheinungen:

Die wasserhellen Holzessige blieben beim Neutralisieren völlig farblos. Während des Verdampfens der neutralen Lösungen schieden sich niemals feste Stoffe aus, die abziehenden

Dämpfe waren geruchlos. Der Äther nahm nur Spuren von Substanz auf; das gebildete Natriumacetat blieb, zum Schmelzen erhitzt, weiss.

Die schwach gelb gefärbten Gährungsessige dagegen nahmen bei Zusatz von Alkali eine schmutzige, intensiv blaugraue Färbung an, die bei geringem Überschuss von Alkali in gelbbraun umschlug. Beim Verdampfen schieden sich fast stets organische Stoffe in Form gelbbrauner Flocken ab, die abziehenden Dämpfe zeigten intensiven Geruch; beim Schütteln mit Äther gingen in diesen reichlich Stoffe über. Beim Schmelzen des erhaltenen Natriumacetates trat infolge von Verkohlung der anwesenden Verunreinigungen Schwärzung ein, besonders wenn nur einmal abgedampft wurde.

Im Permanganatverbrauch der abdestillierten Säuren konnte dagegen ein merklicher Unterschied zwischen Holz- und Gährungsessigen nicht festgestellt werden, derselbe schwankte bei beiden Essigarten zwischen 4,0 und 4,5 ccm, mochte nun Natron oder Soda oder Bikarbonat zum Neutralisieren verwandt sein. In beiden Fällen wurden also die Verunreinigungen so gut wie vollständig beseitigt.

Bei den gefärbten Essigen schien eine Einwirkung von Permanganat auf die Zusätze nicht ausgeschlossen. Als Essigcouleur wird Caramel verwandt. Um von einem etwaigen mechanischen Übergehen desselben unabhängig zu sein, wurden die zu prüfenden gefärbten Essige, die gleichfalls den genannten Fabriken entstammten, vor Feststellung des Permanganatverbrauchs der Destillation unterworfen; derselbe betrug bei den Holzessigen im Durchschnitt 10 ccm, bei den Gährungsessigen 45 ccm. Es blieben demnach in beiden Fällen auch Stoffe der Essige im Rückstand, bei den Gährungsessigen in bedeutender Menge.

Da hierdurch die Unterscheidung erschwert wurde, wurde weiter für die gefärbten Essige selbst der Permanganatverbrauch festgestellt; es ergab sich, dass derselbe mit dem der aus denselben Fabriken stammenden ungefärbten Essige völlig übereinstimmte, dass also Caramel das Resultat nicht merklich beeinflusste.

Dies gab sich weiter daran zu erkennen, dass bei den gefärbten Holzessigen nach Zusatz eines Tropfens Chamäleonlösung in der Wärme sofort Entfärbung eintrat; bei den Gährungsessigen wurden offenbar zunächst die organischen Beimengungen angegriffen, weshalb erst bei Zusatz einer grössern Menge Permanganat, dann aber gleichfalls durch einen Tropfen, Entfärbung erfolgte.

Einer der gefärbten Essige enthielt ausser Caramel auch Zusatz von Fruchtäther, doch erwies sich derselbe gleichfalls als ohne Einfluss auf den Permanganatverbrauch.

Zum Schluss wurde noch eine Anzahl handelsüblicher Essige untersucht, die aus Münchener Colonialwarengeschäften bezogen waren, unter Namen wie Spritessig, echter Weinessig, Bieressig, sowie ein als „selbstbereiteter Extraktessig" bezeichneter, der übrigens bei weitem am höchsten im Preise stand. Den Permanganatverbrauch einiger derselben ergiebt folgende Tabelle.

Bezeichnung	Permanganatverbrauch	
	b. 5 Min. Kochdauer	b. 10 Min. Kochdauer
I. Weinessig (ungefärbt)	156 ccm	208 ccm
II. Weinessig (gefärbt)	174 „	217 „
III. Bieressig (ungefärbt)	175 „	221 „
IV. Bieressig (gefärbt)	128 „	151 „
V. Extraktessig (ungefärbt)	9 „	17 „

Wie ersichtlich, war der Extraktessig, wie schon der Name sagt, zweifellos verdünnte Essenz aus Holzessig, während die übrigen Essige als reine Gährungsessige anzusprechen sind.

Es besteht demnach kein Zweifel, dass eine Permanganatlösung von 1 : 1000, in oben beschriebener Form verwendet, geeignet ist, zur Entscheidung der Frage beizutragen, ob Essige vorliegen, welche aus Holzessigsäure dargestellt sind, oder Gährungsessige.

Zur Untersuchung dürfte auf Grund vorstehender Beobachtungen folgender Weg geeignet erscheinen:

Liegt ein farbloser oder schwach gefärbter Essig vor, so wird die 84 ccm $\frac{n}{1}$ Natron entsprechende Menge mit 5 ccm

concentrierter Schwefelsäure versetzt, auf 70 ccm verdünnt und mit einem Überschuss der Permanganatlösung 10 Minuten lang gekocht. Überschreitet der Verbrauch nicht 25 ccm, den höchsten für einen Holzessig ermittelten Verbrauch, so ist der Essig zweifellos aus Holzessigsäure dargestellt. Beträgt der Verbrauch dagegen mehr als 100 ccm, welche Zahl jedoch meist weit überschritten wird, so ist der Essig als Gährungsessig anzusprechen.

Gefärbte Essige werden in gleicher Weise untersucht. Ein Permanganatverbrauch unter 25 ccm deutet zweifellos auf Holzessig, ein solcher über 100 ccm macht das Vorliegen von Gährungsessig mindestens wahrscheinlich. Erscheint ein Zusatz geschmackverbessernder, oxydabler Zusätze nicht ausgeschlossen, so werden die Essige zunächst bis auf einen geringen Rückstand abdestilliert. Im Destillat wird genau wie oben der Permanganatverbrauch festgestellt, derselbe beträgt bei Essigen aus Holzessigsäure etwa 10 ccm, bei Gährungsessigen etwa 45 ccm.

Bisweilen dürfte es angebracht sein, auch auf einige charakteristische Erscheinungen zu prüfen, die im Vorstehenden für beide Essigarten sich ergaben, bei den gefärbten Sorten allerdings zum Teil nicht beobachtet werden können: Essig aus Holzessigsäure bleibt beim Neutralisieren farblos, die neutrale Lösung scheidet beim Abdampfen keine unlöslichen Stoffe ab, die abziehenden Dämpfe sind geruchlos. Äther nimmt nur Spuren von Substanz auf; das gebildete Acetat bleibt beim Schmelzen weiss.

Gährungsessige dagegen nehmen bei Zusatz von Alkali schmutzige Färbung an, die bei Überschuss desselben in Gelbbraun umschlägt. Die neutrale Lösung scheidet während des Abdampfens meist feste Körper ab, die abziehenden Dämpfe zeigen intensiven Geruch. Äther nimmt reichlich Stoffe auf, das gebildete Acetat färbt sich beim Schmelzen schwarz.

Zum Schlusse liegt mir die angenehme Pflicht ob, Herrn Obermedicinalrat Hofrat Professor Dr. A. Hilger in München, unter dessen liebenswürdigem und thatkräftigem Beistand vorliegende Arbeit entstand, sowie Herrn Professor Dr. Ost in Hannover für gütige Unterstützung bei der Graukalkanalyse meinen tiefgefühltesten Dank auszusprechen.